

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/102128 A1

(43) Date de la publication internationale
31 mai 2019 (31.05.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 303/38 (2006.01) C08C 19/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052913

(22) Date de dépôt international :
20 novembre 2018 (20.11.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1760957 21 novembre 2017 (21.11.2017) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : **SALIT, Anne-Frédérique** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **SCHNELL, Benoît** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **GANDER, Sophie** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **IVANOV, Sergey** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **FLEURY, Etienne** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

(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), 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: 1,3-DIPOLAR COMPOUND COMPRISING AN EPOXIDE GROUP

(54) Titre : COMPOSÉ 1,3-DIPOLAIRE COMPORTANT UN GROUPE ÉPOXYDE

(57) Abstract: The present invention concerns a 1,3-dipolar compound comprising an epoxide group, the epoxide group being a 3-membered cyclic ether in which a first member is a carbon atom having an attachment to the dipole of the 1,3-dipolar compound and a second member is a tertiary or quaternary carbon. The use of same in the modification of a diene polymer helps improve the breaking properties of a rubber composition comprising the modified polymer without being detrimental to the hysteresis properties of same, while improving the implementation thereof.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde, le groupe époxyde étant un cycle éther à 3 membres dans lequel un premier membre est un atome de carbone présentant un rattachement au dipôle du composé 1,3-dipolaire et un deuxième membre est un carbone tertiaire ou quaternaire. Son utilisation dans la modification d'un polymère diénique permet d'améliorer les propriétés à la rupture d'une composition de caoutchouc comprenant le polymère modifié sans être au détriment de ses propriétés d'hystérèse tout en améliorant sa mise en œuvre.



WO 2019/102128 A1

Composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde

Le domaine de la présente invention est celui des agents de modification de polymères diéniques, plus particulièrement celui des agents de modification pour greffer des fonctions époxyde sur un polymère diénique.

Il est connu de la demande de brevet US 2012/0046418 A1 de modifier un élastomère diénique par réaction d'un composé 1,3-dipolaire portant un groupe glycidyle sur les unités diéniques de l'élastomère. La modification conduit à l'obtention d'un élastomère diénique portant des groupes pendants glycidyle. Ces élastomères ainsi modifiés peuvent être utilisés réticulés dans une composition de caoutchouc, la présence des groupes pendants glycidyle permettant de réticuler l'élastomère diénique en présence d'un agent de réticulation autre que le soufre. Il s'avère que les élastomères ainsi modifiés confèrent à la composition de caoutchouc qui les contient des propriétés à la rupture dégradées.

Or une composition de caoutchouc réticulée doit présenter de bonnes propriétés à la rupture pour pouvoir être utilisée dans un article semi-fini pour pneumatique. En effet, le pneumatique au cours du roulage est soumis à de fortes contraintes et à de grandes déformations, sachant qu'il doit aussi présenter une résistance au roulement la plus faible possible.

La Demanderesse a découvert, de façon surprenante, que l'utilisation de composés 1,3-dipolaires portant un groupe époxyde substitué particulier dans la modification d'élastomères diéniques permet d'améliorer les propriétés à la rupture d'une composition de caoutchouc comprenant de tels élastomères modifiés sans être au détriment de ses propriétés d'hystérèse tout en améliorant sa mise en œuvre.

Un premier objet de l'invention est un composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde, le groupe époxyde étant un cycle éther à 3 membres dans lequel un premier membre est un atome de carbone présentant un rattachement au dipôle du composé 1,3-dipolaire et un deuxième membre est un carbone tertiaire ou quaternaire.

Un autre objet de l'invention est un procédé pour un polymère diénique, notamment un élastomère diénique, par une réaction de greffage qui comprend la réaction d'un polymère diénique de départ et d'un composé 1,3-dipolaire conforme à l'invention.

L'invention concerne aussi un polymère, notamment un élastomère diénique, susceptible d'être obtenu par le procédé conforme à l'invention.

L'invention concerne également une composition de caoutchouc qui comprend une charge renforçante, un système de réticulation et un élastomère diénique conforme à l'invention.

5 Un autre objet de l'invention est un pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

10 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

15 D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "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).

20 Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont aussi concernés les polymères, les plastifiants, les charges....

25 Le terme composé 1,3-dipolaire est compris selon la définition donnée par IUPAC. Par définition, il contient un dipôle.

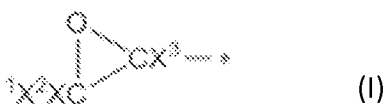
Dans la présente demande, on entend par groupe carboné un groupe qui contient un ou plusieurs atomes de carbone. On entend aussi par groupe d'atomes un groupe constitué par l'enchaînement de plusieurs atomes liés de façon covalente.

30 Dans la présente demande, un atome de carbone qui est membre du cycle époxyde est qualifié de carbone tertiaire lorsque l'atome de carbone est relié directement de façon covalente à deux atomes de carbone dont un est aussi membre du cycle époxyde et à l'atome d'oxygène membre du cycle époxyde. Un atome de carbone qui est membre du cycle époxyde est qualifié de carbone quaternaire lorsque l'atome de carbone est relié
35 directement de façon covalente à trois atomes de carbone dont un est aussi membre du cycle époxyde et à l'atome d'oxygène membre du cycle époxyde.

40 Le composé 1,3-dipolaire a pour caractéristique essentielle de comporter en plus du dipôle un groupe époxyde. De manière connue, un groupe époxyde est un cycle éther à 3 membres dont 2 membres sont deux atomes de carbone et le troisième membre est un atome

d'oxygène. Le groupe époxyde utile aux besoins de l'invention est un cycle éther à 3 membres dont un premier membre est un atome de carbone présentant un rattachement au dipôle et un deuxième membre est un carbone tertiaire ou quaternaire. De préférence, le groupe époxyde est de formule (I).

5



10 Dans la formule (I), laquelle le symbole * représente un rattachement au dipôle ; les symboles X^1 , X^2 et X^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe substituant, et au moins un des symboles X^1 , X^2 et X^3 est différent d'un atome d'hydrogène.

15 Selon un mode de réalisation préférentiel, X^3 représente un atome d'hydrogène, ce qui revient à dire que le premier membre du cycle époxyde est un carbone tertiaire.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, X^1 représente un groupe substituant et X^2 représente un atome d'hydrogène, auquel cas le deuxième membre du cycle époxyde est un
20 carbone tertiaire.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, X^1 et X^2 représentent chacun un groupe substituant, auquel cas le deuxième membre du cycle époxyde est un
25 carbone quaternaire.

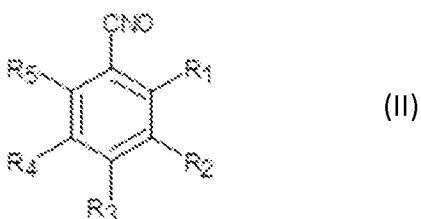
De préférence, le groupe substituant, représenté par les symboles X^1 , X^2 ou X^3 , est un groupe carboné, en particulier hydrocarboné. Le groupe substituant peut être aliphatique ou aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique. Comme groupe substituant conviennent particulièrement les alkyles et les aryles, plus particulièrement les alkyles ayant 1 à 6 atomes
30 de carbone, de préférence méthyle, ou les aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone, de préférence phényle.

De préférence, le dipôle du composé 1,3-dipolaire conforme à l'invention est un dipôle contenant au moins un atome d'azote, de manière plus préférentielle un dipôle choisi dans
35 le groupe constitué par le dipôle oxyde de nitrile, le dipôle nitron et le dipôle nitrile imine. Autrement dit, le composé 1,3-dipolaire est plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les oxydes de nitrile, les nitrones et les nitriles imine. Avantageusement, le composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile.

40 Selon un mode de réalisation, le composé 1,3-dipolaire comprend un noyau benzénique substitué par le dipôle du composé 1,3-dipolaire et de préférence aussi substitué en ortho

du dipôle. Très avantageusement, le composé 1,3 dipolaire est un oxyde de nitrile aromatique, c'est-à-dire un composé aromatique substitué par un dipôle oxyde de nitrile ($-C\equiv N\rightarrow O$). Mieux, le composé 1,3-dipolaire est un monoxyde de nitrile aromatique, ce qui correspond à un composé qui contient un seul dipôle oxyde de nitrile et qui est un composé aromatique substitué par le dipôle oxyde de nitrile.

Selon un mode de réalisation très particulier de l'invention, le composé 1,3-dipolaire contient un motif de formule (II) dans laquelle quatre des cinq symboles R1 à R5, identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, et le cinquième symbole représente une chaîne carbonée permettant le rattachement au groupe époxyde, sachant qu'au moins un des R1 et R5 est différent d'un atome d'hydrogène.

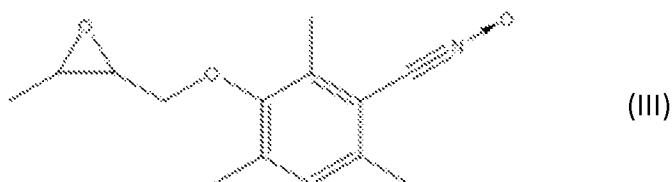


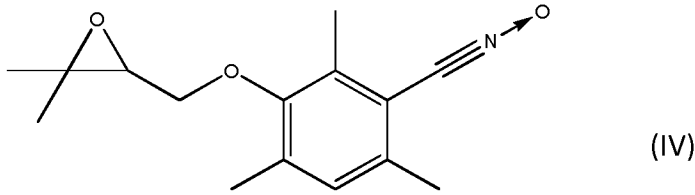
On entend par groupe d'atomes un enchaînement d'atomes liés de façon covalente pour former une chaîne. Deux groupes R_i et R_{i+1} , pour i nombre entier allant 1 à 4, peuvent former ensemble avec les atomes de carbone du noyau benzénique auxquels ils se rattachent, un cycle.

De préférence R1, R3 et R5 représentent chacun un groupe hydrocarboné et R2 ou R4 représente le cinquième symbole. De manière plus préférentielle R1, R3 et R5 représentent chacun un alkyle, de manière encore plus préférentielle un méthyle ou un éthyle.

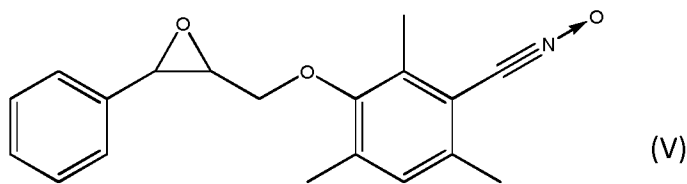
La chaîne carbonée représentée par le cinquième symbole peut être aliphatique ou aromatique, linéaire, ramifiée ou cyclique, de préférence saturée. Le cinquième symbole représente préférentiellement une chaîne carbonée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence oxygène. On entend par chaîne carbonée une chaîne qui comprend un ou plusieurs atomes de carbone. La chaîne carbonée peut être une chaîne hydrocarbonée. La chaîne carbonée peut comprendre une ou plusieurs fonctions éther, en particulier le cinquième symbole comprend un motif $-CH_2O-$, le groupe méthylène étant attaché au groupe époxyde.

Très avantageusement, le composé 1,3-dipolaire est un composé de formule (III), (IV) ou (V).





5



10

Le composé 1,3-dipolaire conforme à l'invention peut être utilisé pour greffer un ou
15 plusieurs polymères diéniques, notamment élastomères, présents dans une composition de
caoutchouc. Il peut être utilisé pour greffer un ou plusieurs groupes époxyde sur le
polymère, de préférence plusieurs groupes. Le taux de composé 1,3-dipolaire peut varier
dans une large mesure selon l'application envisagée de la composition de caoutchouc. Selon
l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire est
20 préférentiellement introduit dans la composition de caoutchouc à un taux allant de 0,01 à
5% molaire, plus préférentiellement de 0,01 à 1% molaire, encore plus préférentiellement de
0,1 à 1% molaire. Ce taux exprimé en pourcentage molaire, équivaut au nombre de moles de
composé 1,3-dipolaire pour 100 moles d'unités monomères diéniques de polymère diénique
à greffer. On entend par unité monomère diénique toute unité qui résulte de l'insertion d'un
25 diène dans une chaîne polymère et qui contient une double liaison carbone-carbone.

Le greffage procède d'une réaction de cycloaddition [2+3] du dipôle sur une double liaison
carbone-carbone selon un mécanisme bien connu, la réaction pouvant être conduite en
masse ou en solution. Lorsque le greffage est réalisé en masse, il est réalisé
30 préférentiellement en présence d'un antioxydant. Le greffage en masse est mis en œuvre
par exemple dans un mélangeur interne ou un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à
cylindres, soit à une température du mélangeur externe ou du mélangeur interne inférieure
à 60°C, suivi d'une étape de réaction de greffage sous presse ou en étuve à des
températures allant de 80°C à 200°C, soit à une température du mélangeur externe ou du
35 mélangeur interne supérieure à 60°C sans traitement thermique postérieur. Le greffage du
composé 1,3-dipolaire sur le polymère peut être réalisé préalablement à l'introduction du
polymère dans la composition de caoutchouc, ou au cours de la fabrication de la
composition.

Par polymère diénique, doit être compris un polymère comprenant des unités monomères diéniques qui présentent une double liaison carbone-carbone, en particulier des unités de monomères 1,3-diènes.

- 5 Le polymère diénique de départ susceptible d'être modifié par le procédé conforme à l'invention peut être :
- (a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ;
 - 10 (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
 - (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12
15 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène ;
 - (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère ;
 - 20 (e) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués avec l'éthylène, une α -monooléfine aliphatique acyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone ou leur mélange comme par exemple ceux décrits dans le document WO 2005028526, WO 2004035639 et WO 2007054224.
- 25 De préférence, le polymère diénique de départ est un homopolymère de 1,3-butadiène, un homopolymère d'isoprène, un copolymère de 1,3-butadiène, un copolymère d'isoprène ou leurs mélanges. Le polymère diénique de départ est de manière plus préférentielle un élastomère diénique, notamment un homopolymère de 1,3-butadiène, un homopolymère d'isoprène, un copolymère de 1,3-butadiène, un copolymère d'isoprène ou leurs mélanges.
- 30 Le polymère modifié conforme à l'invention qui peut être obtenu selon le procédé conforme à l'invention, est de préférence un élastomère diénique, c'est-à-dire un élastomère qui contient à la fois des unités diéniques et des groupes époxydes décrits selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention. L'élastomère modifié peut être utilisé dans une
35 composition de caoutchouc, notamment pour pneumatique. Dans ce cas, la composition de caoutchouc contient, en plus de l'élastomère modifié, une charge renforçante et un système de réticulation. La composition de caoutchouc peut être à l'état cru (avant réticulation) ou à l'état cuit (après réticulation).
- 40 La composition de caoutchouc comporte tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de

pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge. Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la charge renforçante comprend une charge inorganique, préférentiellement une silice. Selon ce mode de réalisation, la charge inorganique renforçante représente plus de 50% en masse de la masse de la charge renforçante de la composition de caoutchouc. On dit alors que la charge inorganique renforçante est majoritaire.

Lorsqu'il est combiné à une charge inorganique renforçante majoritaire telle que la silice, le noir de carbone est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0.5 et 20 pce, notamment entre 2 et 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale est compris entre 30 et 160 pce, plus préférentiellement entre 40 pce et 160 pce. En deçà de 30 pce, le renforcement de la composition de caoutchouc est insuffisant pour apporter un niveau de cohésion ou de résistance à l'usure adéquats du composant caoutchouteux du pneumatique comprenant cette composition. De manière encore plus préférentielle, le taux de charge renforçante totale est d'au moins 50 pce. Au-delà de 160 pce, il existe un risque d'augmentation de l'hystérèse et donc de la résistance au roulement des pneumatiques. Pour cette raison, le taux de charge renforçante totale est de préférence dans un domaine allant de 50 à 120 pce, notamment pour un usage dans une bande de roulement de pneumatique. L'une quelconque de ces plages de taux de charge renforçante totale peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage, notamment un silane, (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Plus particulièrement, on utilise des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650). A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures

(notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à constituer des mélanges externes d'articles finis en caoutchouc tels que des pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation. Le système de réticulation est de préférence à base de soufre, mais il peut être à base de polyacides, notamment diacides comme décrits dans les demandes de brevet WO2014095582 et WO2014095585.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation). Elle est préférentiellement utilisée dans un pneumatique, par exemple comme article semi-fini, en particulier une bande de roulement.

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 l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

10

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1-Mesures et tests utilisés :

15 Analyse RMN :

L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèses sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 3 400 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BBFO-zgrad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés dans le Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO). Ce solvant est également utilisé pour le signal de lock. La calibration est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2.44ppm par rapport à une référence TMS à 0ppm. Le spectre RMN ^1H couplé aux expériences 2D HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D ^1H quantitatif.

La détermination du taux molaire de composé oxyde de nitrile greffé est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une « CryoSonde BBFO-zgrad-5 mm ». L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) dans le but d'obtenir un signal de « lock ».

Des expériences RMN 2D ont permis de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

Essais de traction :

Les allongements à la rupture et les contraintes à la rupture sont mesurés par des essais de traction selon la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température (23 ± 30 $^\circ\text{C}$) et

40

d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

Propriétés dynamiques :

5 Les propriétés dynamiques $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) à 25% de déformation, le facteur de perte $\tan(\delta)$ et l'écart de module (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1 et 100% de déformation (effet Payne). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\max}$.

15

Rhéométrie :

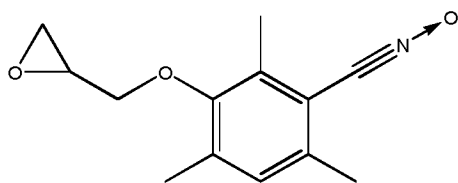
Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation et permet ainsi de suivre l'avancement de la vulcanisation. On mesure pour chaque composition la valeur de couple minimum C_{\min} . Le C_{\min} est représentatif de la viscosité à cru (avant vulcanisation) de la composition de caoutchouc et permet d'appréhender l'aptitude de la composition de caoutchouc à être mise en œuvre (en anglais « processability »).

25

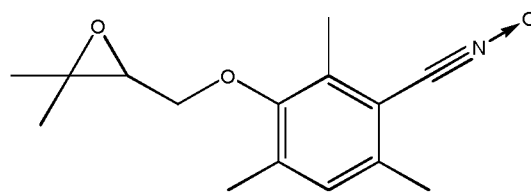
II.2-Synthèse des composés 1,3-dipolaires :

Les composés 1,3-dipolaires suivants ont été préparés, respectivement D-1, D-2, D-3 et D-4.

30

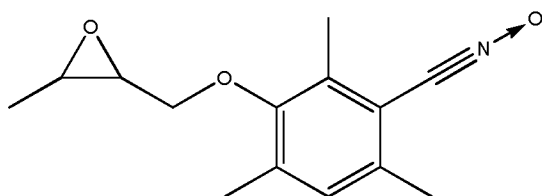


(D-1)



(D-2)

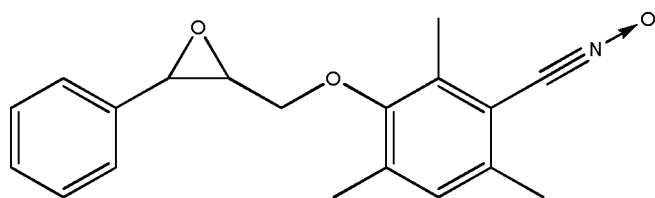
35



40

(D-3)

5

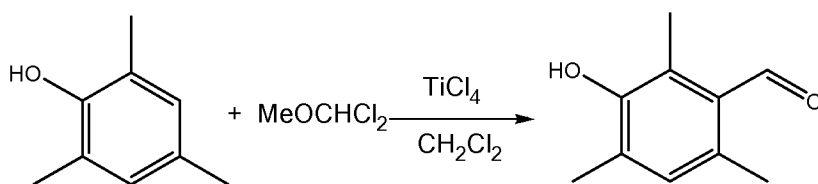


(D-4)

10 Synthèse du 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (cible 1) :

Le composé cible 1 (ou A) est un précurseur commun utilisé dans la synthèse de certains des composés 1,3-dipolaires. Il est synthétisé selon le schéma suivant :

15

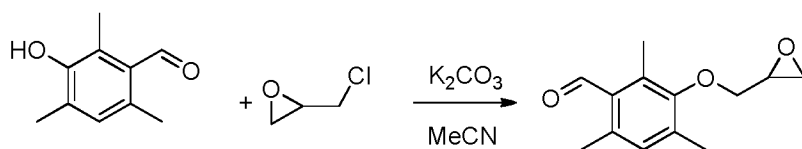


20 Le composé cible 1 peut être obtenu selon une procédure décrite dans l'article *Yakubov, A. P.; Tsyganov, D. V.; Belen'kij, L. I.; Krayushkin, M. M. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation); vol. 40; nb. 7.2; (1991); p. 1427 - 1432; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya; nb. 7; (1991); p. 1609 - 1615.*

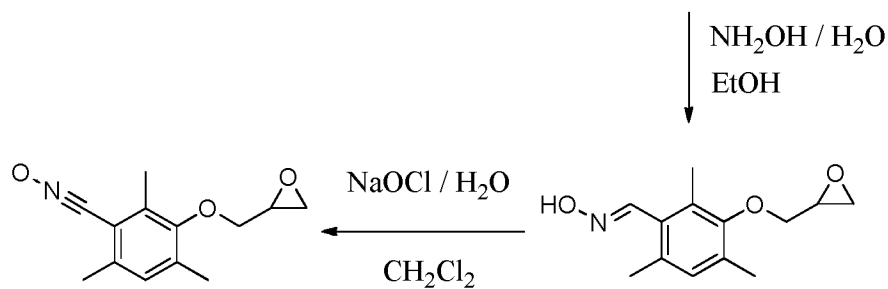
25

Synthèse du 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonitrile oxyde (D-1) :

30



35



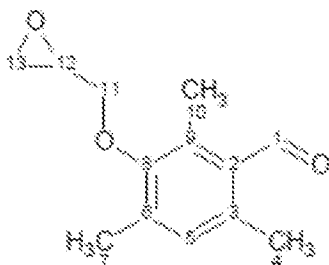
40

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (cible 2) :

A un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (40,00 g, 0,244 mol) et d'épichlorhydrine (56,35 g, 0,609 mol) dans l'acétonitrile (100 ml) est ajouté le carbonate de potassium (50,50 g, 0,365 mol). Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 60 °C et ensuite agité pendant 2.5-3 heures à 70 °C. Après retour à 40-50 °C, le mélange réactionnel est dilué avec un mélange d'eau (250ml) et d'éthylacétate (250 ml), puis maintenu sous agitation pendant 10 minutes. La phase organique est séparée et lavée avec de l'eau (4 fois par 125 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite (T_{bain} 37 °C, 40 mbar). Une huile rouge (66,43 g) est obtenue.

Le produit secondaire de la réaction, le 3,3'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(2,4,6-triméthylbenzaldéhyde) est séparé du produit cible 2 par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éthylacétate / éther de pétrole = 1 / 4). Après récupération des fractions du produit cible 2, les solvants sont évaporés sous pression réduite (T_{bain} 36 °C, 21 mbar). De l'éther de pétrole (120 ml) est ajouté au résidu et la suspension est maintenue sous agitation à -18°C pendant 2 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (40/60) (3 fois 25 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (40,04 g, rendement massique de 75 %) avec un point de fusion de 52 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ^1H).

Tableau d'attribution :



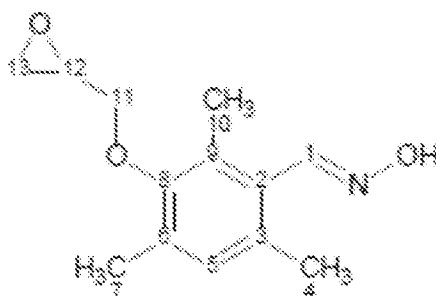
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	10.37	193.3
2	/	131.1
3	/	132.8
4	2.4	19.2
5	6.94	131.3
6	/	136.3
7	2.2	16.1
8	/	153.4
9	/	135.7
10	2.4	11.7
11	3.50/4.00	73.4
12	3.29	49.6
13	2.60/2.76	42.9

Solvant DMSO

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde oxime (cible 3) :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (46,70 g, 0,212 mol) dans l'alcool éthylique (750 ml) est ajoutée à température ambiante une solution d'hydroxylamine (16,81 g, 0,254 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans l'alcool éthylique (75 ml). Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 23°C (T_{bain}). Après évaporation du solvant (T_{bain} 24°C, 35 mbar), de l'éther de pétrole (40/60) (150 ml) est ajouté. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre par l'éther de pétrole (100 ml). Le produit brut est solubilisé dans un mélange d'acétate d'éthyle (650 ml) et d'éther de pétrole (650 ml) à température ambiante et cette solution est filtrée sur une couche de silicagel (\varnothing 9 cm, 2,0 cm de SiO_2). Les solvants sont évaporés (T_{bain} 22-24°C) et le produit cible 3 est séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (43,81 g, rendement massique de 88 %) avec un point de fusion de 77 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ^1H).

Tableau d'attribution :



5

10

15

	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	8.2	147.3
2	/	129.1
3	/	129.2
4	2.18	20.1
5	6.85	130.2
6	/	130.3
7	2.15	15.7
8	/	153.1
9	/	131.7
10	2.18	13.1
11	3.48/3.96	73.3
12	3.27	49.6
13	2.60/2.76	42.8

Solvant DMSO

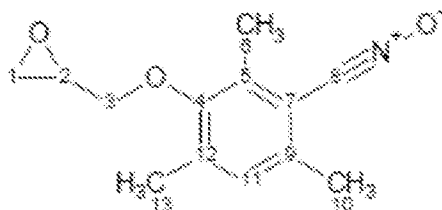
Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonnitrile oxyde (D-1) :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde oxime (17,00 g, 0,072 mol) dans du dichlorométhane (350 ml) refroidie jusqu'à 3°C est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (62,9 g Cl actif/L) (126 ml) pendant 10-15 minutes. La température du milieu réactionnel reste comprise entre 3 et 5°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 1 heure à température 3-5°C. La phase aqueuse est séparée et extraite avec du dichlorométhane (25 ml). Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau (3 fois 75 ml). Le solvant est évaporé à pression réduite (T_{bain} 22°C, 35 mbar). A ce résidu est additionné de l'éther de pétrole (40/60) (90 ml) et la suspension est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 10-12 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (3 fois par 30 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (15,12 g, rendement massique de 90 %) avec un point de fusion de 63°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ^1H).

35

40

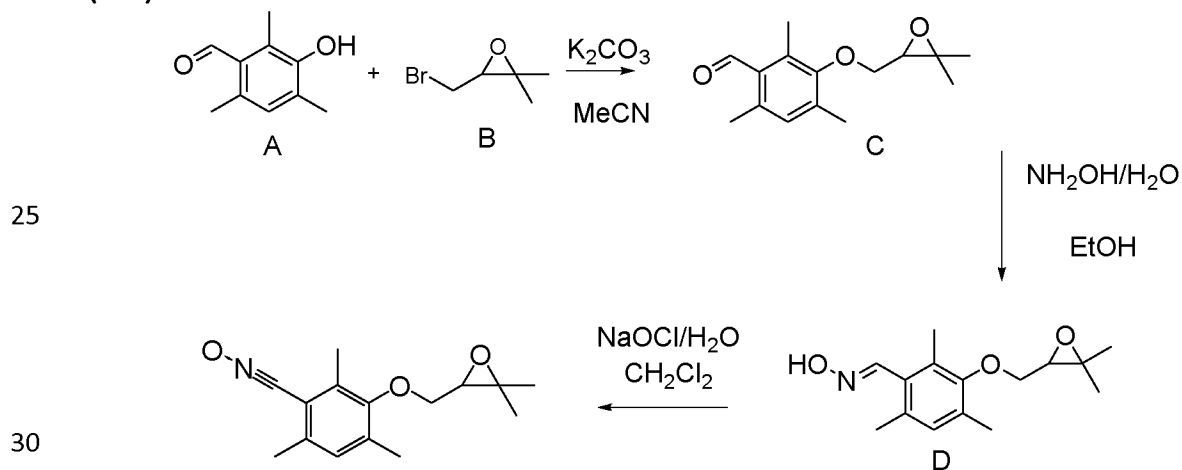
Tableau d'attribution :



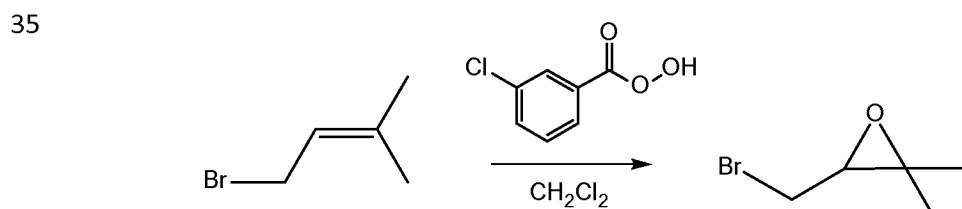
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	2.59/2.76	43.0
2	3.28	49.6
3	3.51/4.03	73.5
4	/	153.0
5	/	136.3
6	2.27	14.3
7	/	111.7
8	/	/
9	/	134.4
10	2.18	15.9
11	7.01	129.9
12	/	134.0
13	2.27	19.5

Solvant DMSO

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3,3-diméthylloxiran-2-yl)propoxy)benzonitrile oxyde (D-2) :



Synthèse de 3-(bromométhyl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane (B) :

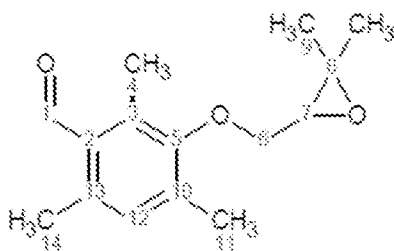


Le composé B peut être obtenu selon une procédure décrite dans l'article *Shimizu, Hitoshi et al; Organic Process Research & Development, 9(3), 278-287; 2005.*

Synthèse de 3-((3,3-diméthoxyoxiran-2-yl)méthoxy)-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (C) :

5 A un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (19,20 g, 0,117 mol) et de 3-(bromométhyl)-2,2-diméthoxyoxirane (19,30 g, 0,117 mol) dans l'acétonitrile (50 ml) est ajouté le carbonate de potassium (12,12 g, 0,877 mol). Le milieu réactionnel est agité pendant 10-11 heures à 60 °C (T_{bain}). Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est dilué avec un mélange d'eau (700 ml) et d'acétate d'éthyle (100 ml) et agité pendant 10 minutes. La phase aqueuse est séparée et extraite avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 75 ml). Les phases organiques réunies sont lavées 2 fois avec une solution de NaOH (8,0 g dans 100 ml d'eau) et de l'eau (5 fois 75 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite (T_{bain} 35 °C, 10 mbar). Une huile jaune claire (28,18 g, rendement massique de 97 %) est obtenue. La pureté molaire est supérieure à 85 % (RMN ^1H). Le produit C est utilisé pour l'étape suivante sans aucune purification supplémentaire.

Tableau d'attribution :



	$\delta ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	10.4	192.6
2	/	131.2
3	/	133.3
4	2.43	12
5	/	153.7
6	3.67 et 3.87	71.3
7	3.09	61.1
8	/	57.8
9	1.17 et 1.28	18.6 et 24.3
10	/	125.8
11	2.21	16.5
12	6.79	13.5
13	/	136.4
14	2.4	19.5

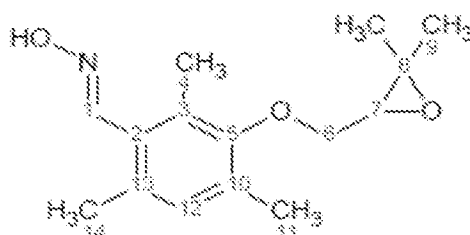
Solvant CDCl_3

Synthèse de 3-((3,3-diméthoxyloxiran-2-yl)méthoxy)-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde oxime (D) :

A une solution de 3-((3,3-diméthoxyloxiran-2-yl)méthoxy)-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (11,8 g, 0,475 mol) dans l'alcool éthylique (25 ml) est ajoutée à 40°C (T_{bain}) une solution d'hydroxylamine (5,02 g, 0,760 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans l'alcool éthylique (10 ml). Le milieu réactionnel est agité pendant 2,5-3,0 heures à température 55°C (T_{bain}). Après évaporation du solvant (T_{bain} 32°C, 26 mbar), un mélange d'acétate d'éthyle (20 ml), d'éther de pétrole (40/60) (30 ml) et d'eau (10 ml) est ajouté.

Ensuite, la phase organique est séparée et lavée avec de l'eau (10 ml). La solution est filtrée sur une couche de silicagel (Ø 3,5 cm, h = 2,0 cm), puis la couche de silicagel est lavée par un mélange d'acétate d'éthyle (10 ml) et d'éther de pétrole (20 ml). Après évaporation des solvants (T_{bain} 33°C, 11 mbar) une huile incolore (10,33 g, rendement massique de 83%) est obtenue. La pureté molaire est supérieure à 78 % (RMN ¹H) et 16% d'EtOAc. Le produit D est utilisé dans l'étape suivante sans séchage supplémentaire.

Tableau d'attribution :



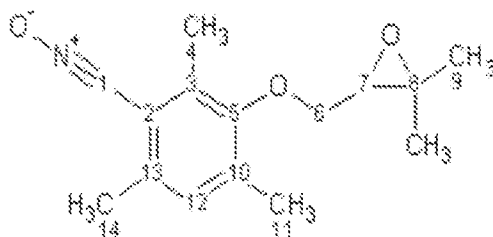
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	8.29	149.2
2	/	128.3
3	/	129.9
4	2.27	13.3
5	/	153.5
6	3.76 et 3.88	71.2
7	3.15	61.4
8	/	58
9	1.22 et 1.33	18.6 et 24.4
10	/	131.3
11	2.22	16.1
12	6.83	130.5
13	/	132.7
14	2.25	20.4

Solvant CDCl₃

Synthèse du 3-((3,3-diméthylloxiran-2-yl)méthoxy)-2,4,6-triméthylbenzonnitrile oxyde (D-2) :

A une solution de 3-((3,3-diméthylloxiran-2-yl)méthoxy)-2,4,6-triméthylbenzaldehyde oxime (9,90 g, 0.367 mol) dans le dichlorométhane (350 ml) refroidie jusqu'à 1-3°C est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (62,9 g Cl/L) (65 ml) pendant 15 minutes. La température du milieu réactionnel reste comprise entre 2-3°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2 heures à 2-3°C. La phase organique est séparée et lavée avec de l'eau (3 fois 50 ml). Le solvant est évaporé à pression réduite ($T_{\text{bain}} 21^{\circ}\text{C}$, 120 mbar). A ce résidu est additionné de l'éther de pétrole (40/60) (15 ml) et la suspension est maintenue à -18°C pendant 2 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre par l'éther de pétrole (3 fois par 15 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (4,42 g, rendement massique de 45 %) avec un point de fusion de 84°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 98 % (RMN ^1H).

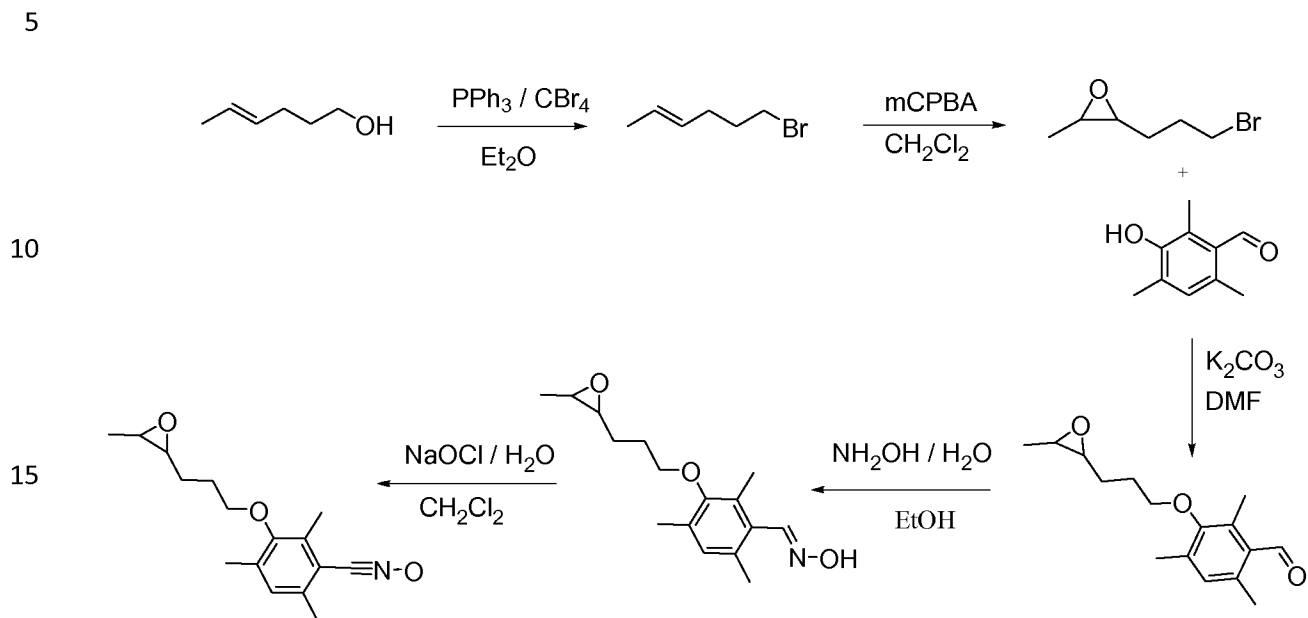
Tableau d'attribution :



	$\delta ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	/	/
2	/	112.7
3	/	134.2
4	2.35	14.8
5	/	153.4
6	3.93/3.71	71.9
7	3.11	61.2
8	/	57.8
9	1.22 et 1.33	24.5/18.8
10	/	134.2
11	2.23	16.5
12	6.86	130.2
13	/	137.2
14	2.32	20

Solvant CDCl_3

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3-méthoxyoxiran-2-yl)propoxy)benzonnitrile oxyde (D-3) :



Synthèse de 6-bromohex-2-ène :

Ce composé peut être obtenu par exemple selon une procédure décrite dans l'article Nicolai, Stefano et al. *Tetrahedron*, 71(35), 5959-5964; 2015.

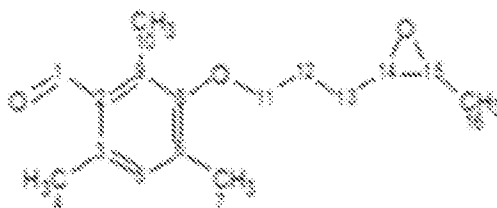
Synthèse de 2-(3-bromopropyl)-3-méthoxyoxirane :

Ce composé peut être obtenu par exemple selon une procédure décrite dans l'article Hu, Shanghai; Hager, Lowell P.; *Tetrahedron Letters*; vol. 40; nb. 9; (1999); p. 1641 – 1644.

Synthèse du 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3-méthoxyoxiran-2-yl)propoxy)benzaldéhyde :

A un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (10,00 g, 0,061 mol) et de 2-(3-bromopropyl)-3-méthoxyoxirane (10,39 g, 0,058 mol) dans le DMF (5 ml) est ajouté le carbonate de potassium (6,01 g, 0,044 mol). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure à 80 °C (T_{bain}) et 3 heures à 100 °C (T_{bain}). Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est dilué avec un mélange d'eau (75 ml) et de chlorure de méthylène (50 ml). Le produit est extrait avec le chlorure de méthylène (2 fois 10 ml). Les phases organiques réunies sont lavées 2 fois avec une solution de NaOH (4 g dans 50 ml d'eau) et de l'eau (3 fois par 15 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite (T_{bain} 45 °C, 8 mbar). Une huile (14,25 g, rendement massique de 93 %) est obtenue. La pureté molaire est supérieure à 85 % (RMN ^1H). Le produit est utilisé pour l'étape suivante sans purification supplémentaire.

Tableau d'attribution :



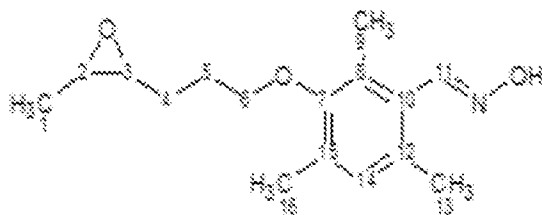
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	10.46	193.2
2	/	131.7
3	/	133.8
4	2.45	19.9
5	6.83	131.9
6	/	137
7	2.22	16.8
8	/	154.4
9	/	136.5
10	2.44	12.3
11	3.67	72.2
12	1.89	26.7
13	1.62-1.79	28.7
14	2.66	59.3
15	2.75	54.5
16	1.25	17.6

Solvant CDCl_3 30 Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3-méthyloxiran-2-yl)propoxy)benzaldéhyde oxime :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3-méthyloxiran-2-yl)propoxy)benzaldéhyde (14,00 g, 0,056 mol) dans l'alcool éthylique (40 ml) est ajoutée à 45°C une solution d'hydroxylamine (5,13 g, 0,078 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans l'alcool éthylique (10 ml). Le milieu réactionnel est agité pendant 1,5 heure à 50°C (T_{bain}). Après l'évaporation du solvant (T_{bain} 40°C, 45 mbar), du chlorure de méthylène (50 ml) est ajouté et la solution est lavée avec de l'eau (3 fois 15 ml). Ensuite, après évaporation du solvant (T_{bain} 40°C, 70 mbar), du chlorure de méthylène est ajouté. La suspension est agitée à température ambiante pendant 10 minutes et refroidie jusqu'à -18°C pendant 10-15 minutes. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre 3 fois avec un mélange de chlorure de méthylène (1 ml) et d'éther de pétrole (4 ml) et enfin séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc

(10,02 g, rendement massique de 65 %) avec un point de fusion de 78°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 90 % (RMN ¹H).

Tableau d'attribution :



	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1.26	17.6
2	2.76	54.7
3	2.68	59.5
4	1.65/1.79	28.8
5	1.88	26.8
6	3.68	72.0
7	/	154.1
8	/	130.4
9	2.24	13.6
10	/	128.4
11	8.30	149.9
12	/	132.7
13	2.25	20.5
14	6.82	130.8
15	/	131.8
16	2.19	16.3

Solvant CDCl₃

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3-méthoxyoxiran-2-yl)propoxy)benzimidazole (D-3) :

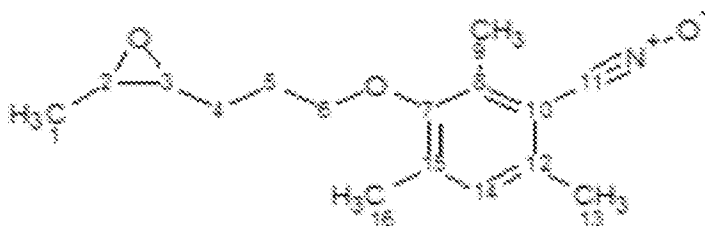
A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(3-(3-méthoxyoxiran-2-yl)propoxy)benzaldéhyde oxime (3,35 g, 0,012 mol) dans le dichlorométhane (50 ml) refroidi jusqu'à 0°C (T_{bain}) est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (4% du chlore actif, Aldrich) (17 ml) pendant 5 minutes. La température du milieu réactionnel reste comprise entre 3 et 5°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 1 heure à température 3-5°C. La phase aqueuse est séparée puis extraite avec du dichlorométhane (5 ml). Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau (2 fois 5 ml). Le solvant est évaporé à pression réduite (T_{bain} 21°C, 16 mbar). A ce résidu est ajouté de l'éther de pétrole (40/60) (7 ml) et la suspension est agitée à température ambiante pendant 10 minutes. Le précipité est filtré et

lavé sur le filtre par de l'éther de pétrole (2 fois 5 ml) et enfin séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide jaune clair (2,49 g, rendement massique de 75%) avec un point de fusion de 56°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 94 % (RMN ^1H).

5

Tableau d'attribution :

10



15

	$\delta ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1.26	17.6
2	2.75	54.5
3	2.66	59.3
4	1.60/1.80	28.7
5	1.88	26.8
6	3.68	72.2
7	/	153.9
8	/	137.1 ou 134.6
9	2.31	14.9
10	/	112.8
11	/	/
12	/	137.1 ou 134.6
13	2.31	20.3
14	6.84	130.3
15	/	134.6
16	2.19	16.5

20

25

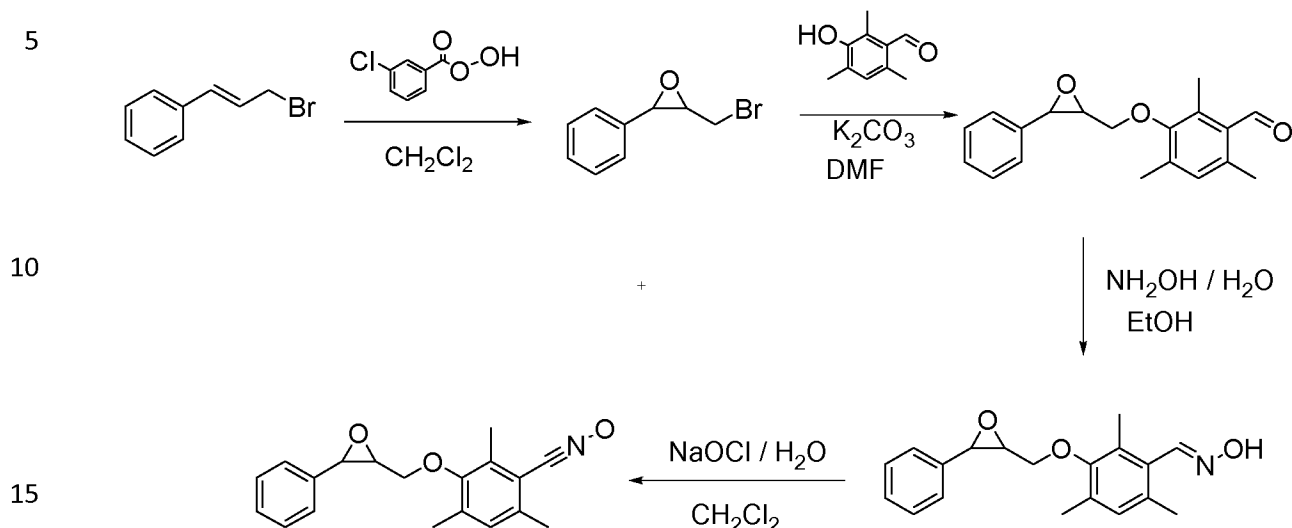
30

Solvant CDCl_3

35

40

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-((3-phényloxiran-2-yl)méthoxy)benzonitrile oxyde (D-4) :



Synthèse de 2-(bromométhyl)-3-phényloxirane :

20 Ce composé peut être obtenu selon une procédure décrite dans l'article *Dickinson, Julia M. et al, Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999), (4), 1179-84; 1990.*

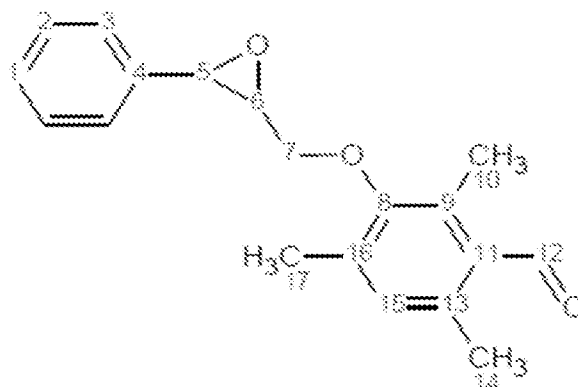
Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-((3-phényloxiran-2-yl)méthoxy)benzaldehyde :

25 A un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldehyde (13,50 g, 0,082 mol) et de 2-(bromométhyl)-3-phényloxirane (17,50 g, 0,082 mol) dans le DMF (8 ml) est ajouté le carbonate de potassium (8,51 g, 0,062 mol). Le milieu réactionnel est agité pendant 5-6 heures à 60 °C (T_{bain}). Après retour à 40-50 °C le mélange réactionnel est dilué avec un mélange d'eau (200 ml) et d'éthylacétate (70-80 ml). Le produit cible est extrait par avec de

30 l'éthylacétate (2 fois 25 ml). Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaOH (8 g dans 70 ml d'eau) et d'eau (4 fois 25 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite (T_{bain} 34 °C, 16 mbar). De l'éther de pétrole (40/60) (50 ml) est ajouté et le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec un mélange d'éther de pétrole (15 ml) et d'éthylacétate (1 ml) et enfin séché sous pression atmosphérique à température ambiante.

35 Un solide beige (13,28 g, rendement massique de 55 %) avec un point de fusion de 53°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 90 % (RMN ^1H).

Tableau d'attribution :



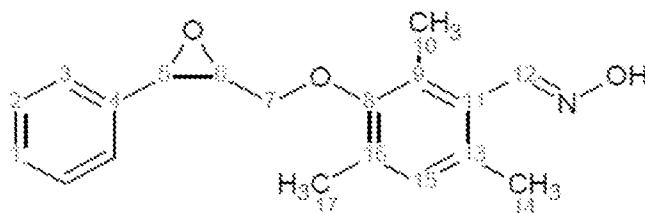
	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1/2	7.18 à 7.34	128.2/128.3
3		125.5
4	/	136.2
5	3.81	55.9
6	3.35	60.2
7	3.84 et 4.04	72.5
8	/	153.8
9/13/16	/	132/133.7/136.7
10	2.5	12.2
11	/	131.5
12	10.48	193
14	2.48	19.8
15	6.87	131.8
17	2.28	16.6

Solvant CDCl_3 30 Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-((3-phényloxiran-2-yl)méthoxy)benzaldéhyde oxime :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-((3-phényloxiran-2-yl)méthoxy)benzaldéhyde (4,60 g, 0,016 mol) dans de l'alcool éthylique (20 ml) est ajoutée à 45°C une solution d'hydroxylamine (1,43 g, 0,022 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans l'alcool éthylique (5 ml). Le milieu réactionnel est agité pendant 1,5 heure à 50°C (T_{bain}). Après retour à température ambiante, de l'eau (3 ml) est ajoutée à la suspension et la suspension est maintenue à -18°C pendant 2 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre par un mélange d'alcool éthylique et d'eau (3 ml / 2 ml et 1 ml / 4 ml) et enfin séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (3,62 g, rendement massique de 75 %) avec un point de fusion de 125°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 97 % (RMN ^1H).

40

Tableau d'attribution :

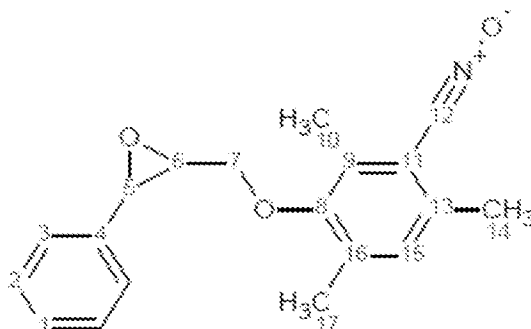


	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1/2	7.21 à 7.35	128/128.2
3		125.4
4	/	136.2
5	3.81	56
6	3.35	60.3
7	3.85 et 4.02	72.2
8	/	153.4
9	/	130.2
10	2.29	13.1
11	/	128.2
12	8.31	149.6
13	/	132.9
14	2.27	20.3
15	6.85	130.7
16	/	131
17	2.24	16

Solvant CDCl_3 Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-((3-phényloxiran-2-yl)méthoxy)benzonnitrile oxyde (D-4) :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-((3-phényloxiran-2-yl)méthoxy)benzaldéhyde oxime (10,20 g, 0,033 mol) dans le dichlorométhane (150 ml) refroidi jusqu'à 4°C est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (74,4 g Cl/L) (48 ml) pendant 15 minutes. La température du milieu réactionnel reste comprise entre 3 et 5°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2,5 heures à température 3-5°C. La phase aqueuse est séparée et extraite avec du dichlorométhane (15 ml). Les solutions organiques réunies sont lavées avec de l'eau (3 fois 20 ml). Le solvant est évaporé à pression réduite (T_{bain} 23°C, 22mbar). De l'éther de pétrole (40/60) (60 ml) est ajouté et la suspension est agitée à température ambiante pendant 10-15 minutes. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (2 fois par 20 ml) et enfin séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (8,35 g, rendement massique de 82 %) avec un point de fusion de 64°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 98 % (RMN ^1H).

Tableau d'attribution :



	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1/2	7.21 à 7.35	128.2/128.4
3		125.4
4	/	136.1
5	3.79	55.8
6	3.33	60.1
7	3.82 et 4.05	72.5
8	/	153.3
9/13/16	/	130.3/134.4/ 137.3
10	2.36	14.6
11	/	112.8
12	/	/
14	2.33	20.1
15	6.87	130.2
17	2.25	16.4

Solvant CDCl_3 **II.3-Greffage des composés 1,3-dipolaires :**

Comme agent de greffage, on utilise les composés 1,3-dipolaires D-1 à D-4 dont la synthèse est décrite ci-dessus dans le paragraphe II.2.

Les polymères de départ sont les élastomères suivants :

- E1 : un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène (SBR) contenant 26% d'unité styrène et 56% d'unité butadiène-1,2,
- E2 : un copolymère de 1,3-butadiène et de styrène (SBR) contenant 26% d'unité styrène et 24% d'unité butadiène-1,2,
- E3 : un polyisoprène de synthèse fort taux de cis « NIPOL2200 » de Nippon Zeon
- E4 : le caoutchouc naturel.

Les élastomères sont modifiés selon le mode opératoire suivant :

5 On incorpore le composé 1,3-dipolaire à l'élastomère à l'aide d'un mélangeur interne (outil à cylindre) à 30°C, le taux de composé ajouté est de 0.5 mole pour 100 moles d'unités monomères diéniques de l'élastomère. Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression.

10 Le rendement de greffage déterminé par analyse RMN pour chacun des élastomères et des composés 1,3-dipolaire figure dans le tableau suivant :

Rendement	D-1	D-2	D-3
E1	75%	100%	100%
E2	100%	100%	90%
E3	38%	100%	52%
E4	30%	48%	40%

15 **II.4-Préparation des compositions de caoutchouc :**

On prépare cinq compositions de caoutchouc, respectivement T, C-1, C-2, C-3 et C-4 dont la formulation (en pce) figure dans le tableau I.

20 L'élastomère de la composition T est un élastomère non modifié, en l'espèce l'élastomère de départ E1 utilisé pour préparer les élastomères modifiés des compositions 1 à 4.

La composition T est une composition témoin, puisqu'elle contient l'élastomère diénique de départ (non modifié).

L'élastomère de la composition C-n (n allant de 1 à 4) est l'élastomère E1 modifié conformément au paragraphe II-3 par le composé 1,3-dipolaires D-n.

25 La composition C-1 est une composition comparative, puisque le composé 1,3-dipolaire utilisé pour modifier l'élastomère de la composition n'est pas conforme à l'invention, le deuxième membre du cycle époxyde n'étant ni un carbone tertiaire, ni un carbone quaternaire.

30 Les compositions C-2 à C-4 sont conformes à l'invention, puisque chacun des composés 1,3-dipolaires utilisés pour modifier l'élastomère des compositions est conforme à l'invention par la présence d'un carbone tertiaire (compositions 3 et 4) ou quaternaire (composition 2) autre que l'atome de carbone assurant le rattachement au dipôle.

35 Les compositions de caoutchouc sont préparées selon le mode opératoire suivant :

Dans un mélangeur interne, dont la température de cuve initiale est d'environ 80°C, on introduit l'élastomère et on le malaxe pendant environ une minute. Ensuite, on introduit la charge renforçante, le silane, puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 minutes), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 145°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 25°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 minutes. Le mélange est ensuite calandré sous forme de plaques (épaisseur de 2 à 3mm) pour la mesure des propriétés de traction et des propriétés dynamiques. Le mélange est ensuite vulcanisé, ses propriétés rhéométriques et ses propriétés à cuit sont mesurées.

Les résultats figurent dans le tableau II. Les résultats sont indiqués en base 100 par rapport à la composition témoin (T) : la valeur indiquée pour une composition étant le rapport entre la valeur mesurée sur la composition et la valeur mesurée sur la composition témoin.

Les compositions C-2 à C-4 vulcanisées présentent un allongement à la rupture et une contrainte à la rupture améliorées par rapport à la composition C-1. Ces résultats sont obtenus sans être au détriment des propriétés d'hystérèse, puisque les valeurs de ΔG^* et de $\text{Tan}(\delta)$ max restent très inférieures à celle de la composition témoin (T). Les valeurs de ΔC qui sont plus faibles que celle de la composition T corroborent une amélioration de l'interaction entre l'élastomère et la charge renforçante.

On observe aussi que les valeurs de C_{min} des compositions C-2 à C-4 sont inférieures à celle de la composition C-1, ce qui indique une diminution de la viscosité à cru (avant vulcanisation) des compositions et augure une mise en œuvre au moins aussi aisée des compositions C-2 à C-4 que la composition T. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'on a constaté par ailleurs une amélioration de l'interaction entre l'élastomère et la charge renforçante.

En résumé, comparativement aux compositions non conformes à l'invention, les compositions de caoutchouc conformes à l'invention sont caractérisées par un compromis amélioré entre les propriétés rupture, les propriétés d'hystérèse et les propriétés de mise en œuvre. L'utilisation des composés 1,3-dipolaires conformes à l'invention dans la confection des compositions de caoutchouc, notamment dans l'étape de modification de l'élastomère de la composition de caoutchouc, permet donc d'améliorer substantiellement leurs propriétés.

Tableau I

Composition	T	C-1	C-2	C-3	C-4
E1	100				
E1 modifié avec D-1		100			
E1 modifié avec D-2			100		
E1 modifié avec D-3				100	
E1 modifié avec D-4					100
Silice (1)	60	60	60	60	60
Silane (2)	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Antioxydant (3)	3	3	3	3	3
Paraffine (4)	1	1	1	1	1
ZnO (5)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (6)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

(1) Silice « 160 MP » commercialisée par Solvay

(2) TESPT commercialisé par Evonik sous la référence « SI69»

(3) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine de la société Flexsys

(4) Agent de mise en œuvre Paraffine 6266

(5) Oxyde de zinc

(6) N-cylohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure » de la société Flexsys)

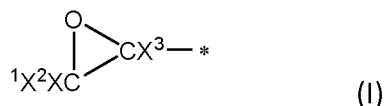
Tableau II

Composition	T	C-1	C-2	C-3	C-4
Allongement rupture	100	58	84	68	74
Contrainte rupture	100	90	111	97	97
ΔG^*	100	71	79	88	88
Tan(δ) max	100	73	73	81	73
C min	100	110	74	74	84
ΔC	100	68	76	94	66

REVENDEICATIONS

1. Composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde, le groupe époxyde étant un cycle éther à 3 membres dans lequel un premier membre est un atome de carbone présentant un rattachement au dipôle du composé 1,3-dipolaire et un deuxième membre est un carbone tertiaire ou quaternaire.

2. Composé 1,3-dipolaire selon la revendication 1, dans lequel le groupe époxyde est de formule (I)



dans laquelle

- * représente un rattachement au dipôle,
- X^1 , X^2 et X^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe substituant, et
- au moins un des X^1 , X^2 et X^3 est différent d'un atome d'hydrogène.

3. Composé 1,3-dipolaire selon la revendication 2 dans lequel X^3 représente un atome d'hydrogène.

4. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 dans lequel X^1 représente un groupe substituant et X^2 représente un atome d'hydrogène.

5. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 dans lequel X^1 et X^2 représentent chacun un groupe substituant.

6. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 dans lequel le groupe substituant est un groupe hydrocarboné.

7. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 dans lequel le groupe substituant est un alkyle ou un aryle.

8. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 dans lequel le groupe substituant est un alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle, ou est un aryle ayant 6 à 12 atomes de carbone, de préférence phényle.

9. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 lequel composé est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de nitrile, les nitrones et les nitriles imine.

10. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 qui comprend un noyau benzénique, lequel noyau benzénique est substitué par le dipôle du composé 1,3-dipolaire.

5

11. Composé 1,3-dipolaire selon la revendication 10 dans lequel le noyau benzénique est substitué en ortho du dipôle.

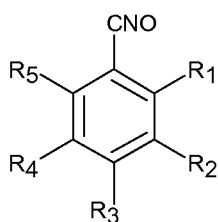
12. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, lequel composé est un oxyde de nitrile.

10

13. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, lequel composé est un monoxyde de nitrile aromatique.

14. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, lequel composé contient un motif de formule (II)

15



20

(II)

dans laquelle :

- quatre des cinq symboles R1 à R5, identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, et le cinquième symbole représente une chaîne carbonée permettant le rattachement au groupe époxyde, sachant qu'au moins un des R1 et R5 est différent d'un atome d'hydrogène.

25

15. Composé 1,3-dipolaire selon la revendication 14 dans lequel R1, R3 et R5 représentent chacun un groupe hydrocarboné, de préférence alkyle, de manière plus préférentielle méthyle ou éthyle.

30

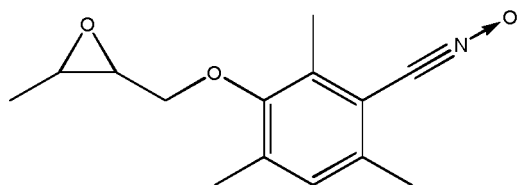
16. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 14 à 15 dans lequel le cinquième symbole représente une chaîne carbonée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence oxygène.

35

17. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 14 à 16 dans lequel le cinquième symbole comprend un motif $-CH_2O-$, le groupe méthylène étant attaché au groupe époxyde.

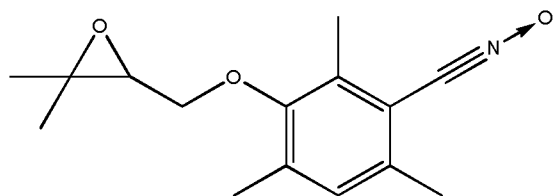
18. Composé 1,3-dipolaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ayant pour formule l'une des formules (III), (IV) ou (V)

5



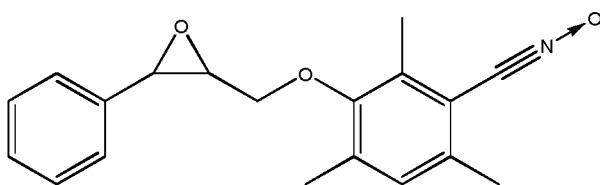
(III)

10



(IV)

15



(V)

20

19. Procédé pour modifier un polymère diénique par une réaction de greffage qui comprend la réaction d'un polymère diénique de départ et d'un composé 1,3-dipolaire défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18.

25

20. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé défini à la revendication 19.

21. Polymère selon la revendication 20, lequel polymère est un élastomère diénique.

30 22. Composition de caoutchouc qui comprend une charge renforçante, un système de réticulation et un élastomère diénique défini à la revendication 21.

23. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc selon la revendication 22.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D303/38 C08C19/06 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 C08C		
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, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2012/046418 A1 (SEO AKISHIGE [JP] ET AL) 23 February 2012 (2012-02-23) claim 1 -----	1-15, 19-23 16-18
X A	US 3 941 751 A (BRESLOW DAVID S) 2 March 1976 (1976-03-02) claim 1 examples -----	1-15, 19-23 16-18
X	JACQUES M. LEMMENS ET AL: "Synthesis of .alpha.,.beta.-epoxyacyl azides and their rearrangement to epoxy isocyanates and 3- and 4-oxazolin-2-ones", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 49, no. 12, 1 June 1984 (1984-06-01), pages 2231-2235, XP055486649, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo00186a030 page 2232; table I ----- -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 1 March 2019		Date of mailing of the international search report 11/03/2019
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 Panday, Narendra

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052913

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>H.-p Stupp ET AL: "ChemInform Abstract: Synthesis of Aryl Azide Analogues of Insect Juvenile Hormones as Reagents for the Photoaffinity Labeling of Juvenile Hormone Binding Proteins", ChemInform, 4 August 1987 (1987-08-04), pages no-no, XP055486651, Weinheim DOI: 10.1002/chin.198731329 Retrieved from the Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jlac.198719870329 compounds 4a, 4b</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8
X	<p>STUART LANG ET AL: "Amination of Arenes through Electron-Deficient Reaction Cascades of Aryl Epoxyazides", ORGANIC LETTERS , 14(23), 6012-6015 CODEN: ORLEF7; ISSN: 1523-7052, vol. 5, no. 20, 1 October 2003 (2003-10-01), pages 3655-3658, XP055486652, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o1035319d page 3656; compounds 3a-3d, 4a-4d, 8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012046418	A1	23-02-2012	
		JP 5558264 B2	23-07-2014
		JP 2012041447 A	01-03-2012
		US 2012046418 A1	23-02-2012

US 3941751	A	02-03-1976	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052913

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D303/38 C08C19/06 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 C08C				
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, WPI Data, CHEM ABS Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X A	US 2012/046418 A1 (SEO AKISHIGE [JP] ET AL) 23 février 2012 (2012-02-23) revendication 1 -----	1-15, 19-23 16-18		
X A	US 3 941 751 A (BRESLOW DAVID S) 2 mars 1976 (1976-03-02) revendication 1 exemples -----	1-15, 19-23 16-18		
X	JACQUES M. LEMMENS ET AL: "Synthesis of .alpha.,.beta.-epoxyacyl azides and their rearrangement to epoxy isocyanates and 3- and 4-oxazolin-2-ones", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 49, no. 12, 1 juin 1984 (1984-06-01), pages 2231-2235, XP055486649, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo00186a030 page 2232; tableau I ----- -/--	1-8		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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 1 mars 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/03/2019		
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 Panday, Narendra		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>H.-p Stupp ET AL: "ChemInform Abstract: Synthesis of Aryl Azide Analogues of Insect Juvenile Hormones as Reagents for the Photoaffinity Labeling of Juvenile Hormone Binding Proteins", ChemInform, 4 août 1987 (1987-08-04), pages no-no, XP055486651, Weinheim DOI: 10.1002/chin.198731329 Extrait de l'Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jlac.198719870329 composés 4a, 4b</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8
X	<p>STUART LANG ET AL: "Amination of Arenes through Electron-Deficient Reaction Cascades of Aryl Epoxyazides", ORGANIC LETTERS , 14(23), 6012-6015 CODEN: ORLEF7; ISSN: 1523-7052, vol. 5, no. 20, 1 octobre 2003 (2003-10-01), pages 3655-3658, XP055486652, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o1035319d page 3656; composés 3a-3d, 4a-4d, 8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052913

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012046418	A1	23-02-2012	JP 5558264 B2 23-07-2014
			JP 2012041447 A 01-03-2012
			US 2012046418 A1 23-02-2012

US 3941751	A	02-03-1976	AUCUN
