

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/009150 A1**

(43) Date de la publication internationale  
19 janvier 2017 (19.01.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :  
C07F 9/12 (2006.01) C08F 8/40 (2006.01)  
C08L 9/06 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)  
C08C 19/24 (2006.01) C08F 36/14 (2006.01)

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/066018

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
6 juillet 2016 (06.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1556565 10 juillet 2015 (10.07.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).

(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).

(72) Inventeurs : IVANOV, Sergey; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). RANNOUX, Claire; Chemin des Charmettes, 9, 1003 Lausanne (CH). THUILLIEZ, Anne-Lise; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). SALIT, Anne-Frédérique; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

Publiée :

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

(54) Title : 1,3-DIPOLAR COMPOUND BEARING A PHOSPHORUS-CONTAINING GROUP AND A DIPOLE CONTAINING A NITROGEN ATOM

(54) Titre : COMPOSÉ 1,3-DIPOLAIRE PORTANT UN GROUPE PHOSPHORÉ ET UN DIPÔLE CONTENANT UN ATOME D'AZOTE

(57) Abstract : The present invention relates to a 1,3-dipolar compound bearing at least one phosphorus-containing group and a dipole containing a nitrogen atom, a process for grafting the 1,3-dipolar compound to an unsaturated polymer, a diene polymer comprising, along the polymer chain, at least one pendant phosphorus-containing group, a rubber composition based on a diene elastomer and on the 1,3-dipolar compound optionally pre-grafted to the diene elastomer. The 1,3-dipolar compound allows access to rubber compositions reinforced by an inorganic filler that has an improved compromise of properties which are the hysteresis, the stiffness in the cured state and the reinforcement.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un composé 1,3-dipolaire portant au moins un groupe phosphoré et un dipôle contenant un atome d'azote, un procédé de greffage du composé, 3-dipolaire sur un polymère insaturé, un polymère diénique comportant le long de la chaîne polymère au moins un groupe phosphoré pendant, une composition de caoutchouc à base d'un élastomère diénique et du composé 1,3-dipolaire éventuellement pré-greffé sur l'élastomère diénique. Le composé 1,3-dipolaire permet l'accès à des compositions de caoutchouc renforcée par une charge inorganique qui présentent un compromis de propriétés amélioré qui sont l'hystéresse, la rigidité à cuit et le renforcement.



WO 2017/009150 A1

Composé 1,3-dipolaire portant un groupe phosphoré et un dipôle contenant un atome d'azote

Le domaine de la présente invention est celui des agents de modification destinés à  
5 fonctionnaliser des polymères insaturés le long de la chaîne polymère.

La modification de la structure chimique d'un polymère impacte généralement les propriétés chimiques et physiques du polymère, ainsi que les propriétés des compositions le contenant. La modification de structure d'un polymère, telle que la fonctionnalisation  
10 d'un polymère, est particulièrement recherchée lorsque l'on souhaite mettre en présence un polymère et une charge dans une composition. La modification chimique d'un polymère peut améliorer la dispersion de la charge dans le polymère et permettre ainsi l'obtention d'un matériau davantage homogène. Dans le cas de certaines charges, comme le noir de carbone ou la silice, une meilleure dispersion de la charge va généralement se traduire par  
15 une baisse d'hystérèse de la composition. Une telle propriété est recherchée, notamment dans les compositions de caoutchouc destinées par exemple à des applications pour pneumatique. Cette baisse d'hystérèse s'accompagne souvent d'une baisse de la rigidité à cuit de la composition, ce qui peut rendre la composition inadaptée à l'usage que l'on veut en faire. Il existe donc un besoin de trouver des agents de modification qui permettent à la  
20 fois de fonctionnaliser un polymère et de modifier ce compromis hystérèse rigidité à cuit d'une composition comprenant un polymère et une charge.

Parmi les réactions chimiques pour modifier un polymère insaturé, on décompte les réactions de greffage d'un composé. Des composés connus pour se greffer sur un  
25 polymère insaturé sont par exemple des composés 1,3-dipolaires tels que décrits dans les demandes de brevet WO 2006/045088 et WO 2012/007441. La première demande décrit des composés qui permettent le greffage de fonction oxazoline, thiazoline, alcoxysilane ou allylétain. La seconde décrit des composés qui permettent le greffage de fonctions associatives azotées. Mais aucune de ces demandes ne décrit ni des composés 1,3-  
30 dipolaires portant un groupe phosphate, ni le greffage de fonction phosphate sur un polymère insaturé par réaction de ces composés 1,3-dipolaires dans le but de modifier le compromis hystérèse rigidité à cuit et renforcement d'une composition comprenant le polymère en présence d'une charge.

35 Ainsi un premier objet de l'invention est un composé 1,3-dipolaire comportant un groupe phosphoré de formule (I) et un dipôle contenant un atome d'azote,



R' et R'', identiques ou différents, représentant un hydrogène ou un groupe carboné.

40

Un autre objet de l'invention est un procédé pour modifier par une réaction de greffage un polymère insaturé, lequel procédé comprend la réaction du composé 1,3-dipolaire conforme à l'invention sur au moins une et de préférence plusieurs insaturations du polymère insaturé.

5

L'invention concerne aussi un polymère diénique comportant le long de la chaîne polymère un ou plusieurs groupes phosphorés pendants de formule (I) dans laquelle au moins un des R' et R'' est différent de H.

10 L'invention concerne aussi un polymère diénique qui a pour caractéristique essentielle de comprendre un ou plusieurs groupes phosphorés pendants de formule (I), ainsi qu'un ou plusieurs cycles isooxazoline pendants.

15 L'invention porte également sur une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant une charge inorganique renforçante et le composé 1,3-dipolaire, ainsi que sur le procédé pour préparer la composition, et sur un pneumatique qui comprend la composition de caoutchouc, notamment dans sa bande de roulement.

20

### I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

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 25 parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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 30 de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente description une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'élastomère, la 35 charge ou autre additif classiquement utilisé dans une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatique) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition destinée à la fabrication de pneumatique.

40 Le terme composé 1,3-dipolaire est compris selon la définition donnée par IUPAC.

Le composé 1,3-dipolaire a pour caractéristique essentielle de comprendre un dipôle contenant un atome d'azote et un groupe phosphoré de formule (I) dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, représentant un hydrogène ou un groupe carboné,

5



On entend par groupe carboné un radical qui contient du carbone, tel qu'un groupe hydrocarboné ou un groupe contenant du carbone, de l'hydrogène et au moins un hétéroatome.

10

Selon un mode de réalisation de l'invention, le groupe carboné est choisi dans le groupe des alkyles, des aryles et des groupes alkylaryles.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins un des R' et R'' est différent de H.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R' et R'' représentent indépendamment un groupe alkyle préférentiellement en C1-C12, plus préférentiellement en C1-C6. On entend par groupe en Cn un groupe qui contient n atomes de carbone, n étant un nombre entier. On entend par Cn-Cm un groupe qui contient de n à m atomes de carbone, m étant un nombre entier.

20

De préférence, R' et R'', identiques ou différents, sont méthyle ou éthyle.

25 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire comprend de préférence un seul groupe ester d'acide phosphorique ou un seul dipôle contenant un atome d'azote, de manière plus préférentielle un seul groupe ester d'acide phosphorique et un seul dipôle contenant un atome d'azote.

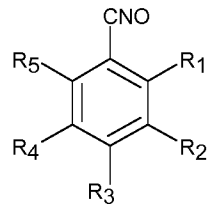
30 Selon un mode de réalisation de l'invention, le dipôle contenant un atome d'azote est choisi dans le groupe constitué par le dipôle  $C\equiv N\rightarrow O$ , le dipôle  $C\equiv N\rightarrow N-$  et le dipôle  $-C=N(\rightarrow O)-$ . Selon ce mode de réalisation, le composé 1,3-dipolaire est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de nitrile, les nitrones et les nitriles imine.

35 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le dipôle est le dipôle  $-C\equiv N\rightarrow O$ , auquel cas le composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire comporte le motif de formule (II)

40

5



(II)

10

dans laquelle quatre des cinq symboles R1 à R5 identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, préférentiellement un groupe aliphatique ou un groupe aromatique et le cinquième symbole désigne un rattachement direct ou indirect au groupe phosphoré, sachant que R1 et R5 sont tous les deux différents de H.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, R2 ou R4 représente un rattachement direct au groupe phosphoré.

15

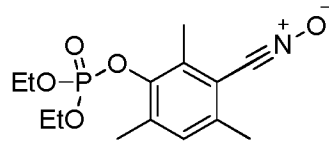
Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, R1, R3 et R5 sont identiques.

20

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, R1, R3 et R5 sont chacun un groupe alkyle en C1-C6, préférentiellement en C1-C3. De manière plus préférentielle, R1, R3 et R5 sont chacun un méthyle ou un éthyle.

Avantageusement, le composé 1,3-dipolaire est de formule (III).

25



(III)

30

Le procédé conforme à l'invention qui permet de modifier un polymère insaturé, polymère A, par une réaction de greffage a pour caractéristique essentielle de comprendre la réaction du composé 1,3-dipolaire sur au moins une insaturation du polymère A. Le composé 1,3-dipolaire est le composé 1,3-dipolaire conforme à l'invention selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

35

Selon l'un quelconque mode de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire réagit de préférence sur plusieurs insaturations du polymère A, auquel cas le procédé conforme à l'invention permet la synthèse d'un polymère, polymère B, comportant plusieurs groupes phosphorés le long de la chaîne polymère. On entend par plusieurs insaturations au moins 2 insaturations.

La réaction du composé 1,3-dipolaire sur le polymère A est une réaction de cycloaddition [3+2].

5 Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, les insaturations du polymère A sont de préférence des doubles liaisons carbone-carbone.

10 La réaction du composé 1,3-dipolaire sur le polymère A peut être réalisé en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres. Le mélange comportant le composé 1,3-dipolaire et le polymère A est par exemple porté à une température du mélangeur externe ou du mélangeur interne inférieure à 60°C, puis mis sous presse ou en étuve à des températures allant de 80°C à 200°C. Alternativement le mélange est porté à une température du mélangeur externe ou du mélangeur interne supérieure à 60°C sans traitement thermique postérieur.

15 La réaction d'addition du composé 1,3-dipolaire sur le polymère A peut également être effectué en solution. La température à laquelle est menée la réaction est facilement ajustée par l'homme du métier à partir de ses connaissances générales en tenant compte de la concentration du milieu réactionnel, de la température de reflux du solvant, de la stabilité thermique du polymère A et du composé 1,3-dipolaire. Par exemple peut convenir  
20 une température aux alentours de 60°C. Le polymère ainsi modifié, polymère B, peut être séparé de sa solution par tout type de moyen connu par l'homme de l'art et en particulier par une opération d'évaporation du solvant sous pression réduite ou par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

25 Dans la réaction d'addition du composé 1,3-dipolaire sur le polymère A, on fait réagir le composé 1,3-dipolaire selon une stœchiométrie préférentielle comprise entre 0 et 5 équivalents molaires, plus préférentiellement entre 0 et 2 équivalents molaires, encore plus préférentiellement entre 0 et 1 équivalent molaire, de groupe phosphoré pour 100 moles d'unités monomères constituant le polymère A. Pour chacune de ces plages  
30 préférentielles, la borne inférieure est avantageusement d'au moins 0.1 équivalent molaire de composé 1,3-dipolaire. La quantité de composé 1,3-dipolaire utilisée est exprimée en équivalent molaire de groupe phosphoré. Par exemple, si le composé 1,3-dipolaire contient un seul groupe phosphoré, à une mole de composé 1,3-dipolaire correspond une mole de groupe phosphoré. Si le composé 1,3-dipolaire contient deux groupes phosphorés,  
35 à une mole de composé 1,3-dipolaire correspond deux moles de groupe phosphoré. Dans ce dernier cas l'utilisation du composé 1,3-dipolaire selon un équivalent molaire de groupe phosphoré correspond à une demi-mole de composé 1,3-dipolaire. Ces plages préférentielles peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

40

De manière préférentielle, que la réaction du composé 1,3-dipolaire sur le polymère A soit réalisé en solution ou en masse, le polymère A est au préalable antioxydé pour prévenir une éventuelle dégradation de la macrostructure du polymère au cours de la réaction.

- 5 Le polymère A avant de subir la réaction d'addition du composé 1,3-dipolaire présente au moins une et de préférence plusieurs insaturations qui sont susceptibles de réagir avec le composé 1,3 dipolaire conforme à l'invention.

10 Le polymère A est de préférence un polymère diénique, plus préférentiellement un élastomère diénique. Lorsque le polymère A est un polymère diénique ou un élastomère diénique, l'homme du métier comprend que les insaturations sur lesquelles le composé 1,3-dipolaire réagit sont des doubles liaisons carbone-carbone.

15 Par polymère diénique, doit être compris un polymère comprenant des unités monomères diéniques, en particulier des unités de monomères 1,3-diéniques.

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

25 Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, 30 toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

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

- 40 (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;

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

5 (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

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

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

15 dessus.

Dans le cas de copolymères du type (b), ceux-ci contiennent de 20 à 99% en poids d'unités diéniques et de 1 à 80% en poids d'unités vinylaromatique.

20 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-

25 hexadiène.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

30

Préférentiellement, l'élastomère diénique est un élastomère essentiellement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. A titre d'élastomère diénique convient tout particulièrement un

35 polybutadiène (BR), un copolymère de butadiène et de styrène (SBR), un caoutchouc naturel (NR) ou un polyisoprène de synthèse (IR) présentant préférentiellement un taux molaire de liaison cis-1,4 supérieur à 90%.

L'invention a également pour objet un polymère diénique, de préférence élastomère, qui

40 comporte un ou plusieurs groupes phosphorés pendants de formule (I)



dans laquelle R' et R'' sont définis tels que précédemment à la condition que au moins un des R' et R'' est différent de hydrogène.

5

L'invention a également pour objet un polymère diénique qui a pour caractéristique essentielle de comprendre un ou plusieurs groupes phosphorés pendants de formule (I), ainsi qu'un ou plusieurs cycles isoxazoline pendants, structure qui résulte de la cycloaddition [3+2] du composé 1,3-dipolaire sur une double liaison carbone-carbone du polymère A. R' et R'' sont définis selon l'un quelconque des modes de réalisation du composé 1,3-dipolaire. Le polymère diénique, objet de l'invention, peut être le polymère B obtenu par le procédé décrit selon l'un quelconque de ses modes de réalisation.

10

Le polymère B est de préférence un élastomère diénique, dit élastomère diénique B, ce qui sous-entend que le polymère B contient des unités diéniques et comporte donc, par définition d'un élastomère diénique, des doubles liaisons carbone-carbone.

15

La composition, autre objet de l'invention, est à base au moins d'un élastomère diénique, élastomère C, d'une charge renforçante comprenant une charge inorganique renforçante et du composé 1,3-dipolaire conforme à l'invention.

20

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, l'élastomère C est de préférence un élastomère essentiellement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

25

On entend par charge renforçante des particules 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.

30

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

35

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO<sub>2</sub>). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, notamment entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative  $p/p_0$  : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

Selon l'un quelconque des modes de réalisations de l'invention, la charge inorganique renforçante représente préférentiellement 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.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.

Le taux de charge inorganique renforçante est compris préférentiellement 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 peut être 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 inorganique renforçante 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 inorganique renforçante 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 préférentielles de taux de charge inorganique renforçante s'applique à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère C, 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.

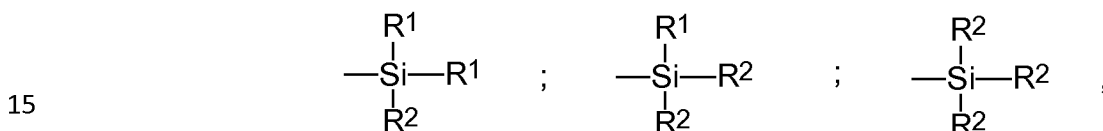
On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

Convient en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (V)



5 dans laquelle :

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



dans lesquelles:

- les radicaux R<sup>1</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R<sup>2</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés (x = 2).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))silyl-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>.

40

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POSS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes de brevets WO 02/30939 (ou US 6,774,255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210) ou encore des silanes ou POSS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevets  
5 WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

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  
10 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.

15 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  
20 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  
25 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, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, notamment des huiles très faiblement ou non aromatiques (e.g., huiles paraffiniques, naphthéniques hydrogénées, huiles MES ou TDAE), des huiles végétales, en  
30 particulier les esters de glycérol comme les trioléates de glycérol, des résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (tels  
35 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 également à base de donneurs de  
40 soufre, de peroxyde, de bismaléimides ou de leurs mélanges.

La quantité de composé 1,3-dipolaire dans la composition de caoutchouc est comprise entre 0 et 5 équivalents molaires, préférentiellement entre 0 et 2 équivalents molaires, plus préférentiellement entre 0 et 1 équivalent molaire, de groupe phosphoré pour 100 moles d'unités monomères constituant l'élastomère C.

5

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé 1,3-dipolaire est pré-greffé sur l'élastomère diénique C, par exemple selon le procédé de greffage conforme à l'invention, auquel cas l'élastomère diénique C et le composé 1,3-dipolaire forment à eux deux dans la composition de caoutchouc un composant, en l'espèce un élastomère diénique modifié par réaction de greffage du composé 1,3-dipolaire.

10

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.

15

20

Le procédé pour préparer la composition de caoutchouc conforme à l'invention qui comprend en outre un système de réticulation comprend les étapes suivantes :

- ajouter au cours d'une première étape dite non productive à l'élastomère diénique C, le composé 1,3-dipolaire, la charge inorganique renforçante, le cas échéant l'agent de couplage, en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C, le composé 1,3-dipolaire étant éventuellement pré-greffé sur l'élastomère C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite le système de réticulation,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

25

30

Lorsque le composé 1,3-dipolaire est pré-greffé sur l'élastomère C, le composé 1,3-dipolaire et l'élastomère diénique sont mis en contact ensemble avant d'être mise en contact avec les autres constituants de la composition de caoutchouc. Ce contact préalable permet au composé 1,3-dipolaire de réagir sur les doubles liaisons carbone-carbone de l'élastomère C. Le produit de réaction est un élastomère diénique dont une partie des unités diéniques ont réagi avec le composé 1,3-dipolaire par cycloaddition [2+3]. Par conséquent c'est le produit de réaction qui entre dans la composition de caoutchouc et non l'élastomère C et le composé 1,3-dipolaire

35

40

Le greffage peut être effectué en solution en continu ou en discontinu. L'élastomère diénique ainsi modifié peut être séparé de sa solution par tout type de moyen connu par l'homme de l'art et en particulier par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

5 Le greffage du composé 1,3-dipolaire peut être également réalisé en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres. Le greffage est alors mis en œuvre 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  
10 mélangeur externe ou du mélangeur interne supérieure à 60°C sans traitement thermique postérieur. Lorsque le greffage est réalisé en masse, il est réalisé préférentiellement en présence d'un antioxydant, généralement ajouté à la fin de la synthèse de l'élastomère C diénique comme cela se fait conventionnellement.

15 Ainsi, un mode préférentiel de réalisation du procédé comprend les étapes suivantes :  
- ajouter au cours d'une première étape dite non productive à l'élastomère diénique C, le composé 1,3-dipolaire en malaxant thermomécaniquement,  
- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant un agent de couplage en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130  
20 et 200°C,  
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,  
- incorporer ensuite le système de réticulation,  
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

25 Le temps de contact entre l'élastomère diénique C et le composé 1,3-dipolaire qui sont malaxés thermomécaniquement est ajusté en fonction des conditions du malaxage thermomécanique, notamment en fonction de la température. Plus la température du malaxage est élevée, plus ce temps de contact est court. Typiquement il est de 1 à 5 minutes pour une température de 100 à 130°C.

30 Après l'incorporation de tous les ingrédients de la composition de caoutchouc, la composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme composant  
35 caoutchouteux pour la confection du pneumatique, notamment une bande de roulement pour pneumatique.

Ainsi selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de caoutchouc conforme à l'invention, pouvant être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation),

soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), est dans un pneumatique, notamment dans une bande de roulement de pneumatique.

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.

## **II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION**

10

### **II.1-Mesures et tests utilisés :**

#### 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  $^1\text{H}$  quantitative, utilise une séquence simple impulsion  $30^\circ$  et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO), sauf indication contraire. Ce solvant est également utilisé pour le signal de lock, sauf indication contraire.

Lorsque le DMSO deutéré est utilisé comme solvant, la calibration pour l'analyse RMN est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2.44 ppm et sur les carbones du DMSO deutéré à 39.5 ppm par rapport à une référence TMS à 0ppm.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  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  $^1\text{H}$  quantitatif.

#### Essais de traction :

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. On mesure en première élongation les modules sécants nominaux calculés en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 100% et 300% d'allongement notés MSA100 et MSA300 respectivement.

Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) selon la norme NF T 46-002.

Les modules MSA100 et MSA300 sont exprimés en base 100 par rapport à la composition témoin. Une valeur supérieure à 100 traduit une augmentation du module.

L'indice de renforcement qui est le rapport du module MSA300 sur le module MSA100, est exprimé en base 100 par rapport à la composition témoin. Une valeur supérieure à 100 traduit une amélioration du renforcement de la composition considérée par rapport à la composition témoin.

5

#### Propriétés dynamiques :

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 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. 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 l'écart de module ( $\Delta G^*$ ) entre les valeurs à 0,1 et 100% de déformation (effet Payne), le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ) à 25% de déformation et la valeur maximale de  $\tan\delta$  observée pour le cycle retour, notée  $\tan(\delta)_{\max}$ .

15

Les valeurs de  $\Delta G^*$  sont exprimées en base 100 par rapport au témoin : une valeur inférieure à 100 traduit une diminution de l'écart de module, soit une augmentation de la linéarisation de la composition de caoutchouc.

20

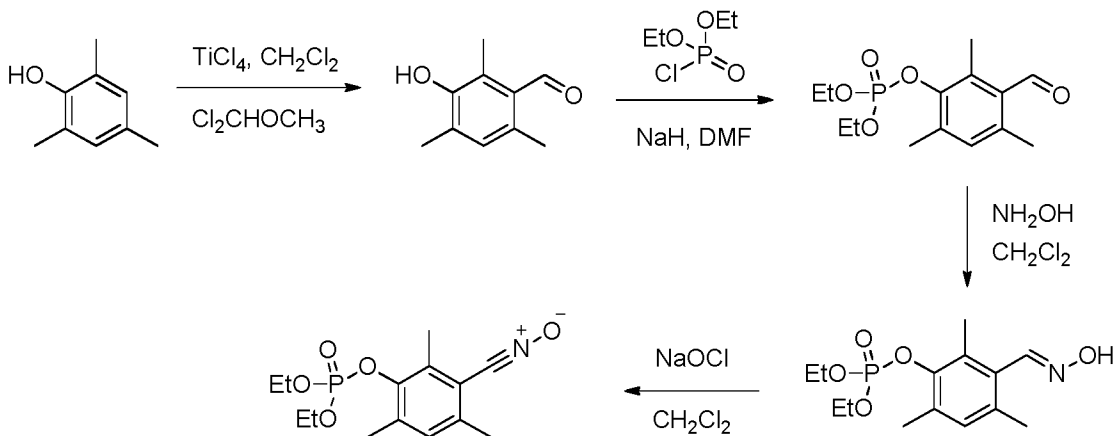
Les valeurs de  $G^*$  sont exprimées en base 100 par rapport au témoin : une valeur supérieure à 100 traduit une augmentation du module, soit une augmentation de la rigidité de la composition de caoutchouc

25

Les valeurs de  $\tan(\delta)_{\max}$  sont exprimées en base 100 par rapport au témoin : une valeur inférieure à 100 traduit une diminution de la valeur maximale du facteur de perte, soit une diminution de l'hystérèse de la composition de caoutchouc.

### II.2-Synthèse du composé 1,3-dipolaire 3-(diéthoxyphosphoryloxy)-2,4,6-triméthylbenzonitrile oxide :

30

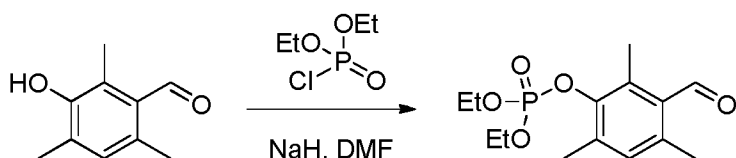


35

La préparation du composé 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde est décrite dans l'article Yabukov, A. P. ; Tsyganov, D.V. ; Belen'kii, 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* ;  
5 nb. 7 (1991) ; p 1609-1615.

#### II.2-1-Synthèse du diéthyl (3-formyl-2,4,6-triméthylphényl)phosphate :

10



15 À une solution de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldehyde (5,206 g, 0,032 mol) dans le diméthylformamide (DMF) (100 mL) est ajouté de l'hydrure de sodium (60 % en masse de NaH dans huile minérale, 1,4 g, 0,0348 mol) en trois fois (sous argon). Le milieu réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 1 heure (l'hydrure de sodium doit réagir complètement). Puis une solution de diéthylchlorophosphate (5,744 g, 0,033 mol) dans le DMF (10 mL) est  
20 ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel. Celui-ci est chauffé à 115-120 °C. Après 8 heures, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à 20°C et versé dans 1 L d'eau glaciale. La phase aqueuse est extraite par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois par 150 mL). La phase organique est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée de NaCl, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée sous  
25 pression réduite. Une huile brune (10,941 g, 0,036 mol, rendement 100 %) est obtenue. La pureté molaire est supérieure à 70 % (RMN <sup>1</sup>H). L'analyse RMN est réalisée en utilisant l'acétone-d<sub>6</sub> (calibration sur le signal de l'acétone à 1,98 ppm en <sup>1</sup>H et 29,8ppm en <sup>13</sup>C) comme solvant. Un signal en RMN du <sup>31</sup>P est observé à  
- 6 ppm.

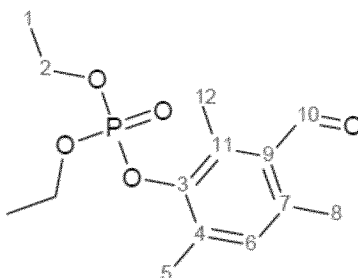
Ce produit est utilisé dans l'étape suivante sans purification.

30

35

40

5



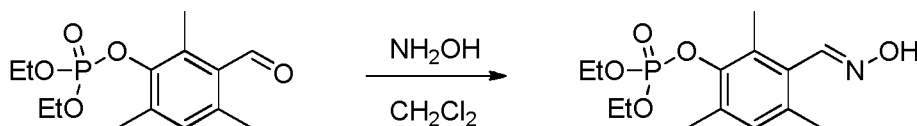
10

Atome	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1.25	16.4
2	4.13	65.1
3	-	147.6
4	-	?
5	2.49	13.3
6	6.97	132.5
7	-	?
8	2.44	19.6
9	-	132.7
10	10.46	193.7
11	-	?
12	2.31	17.9

20

### II.2-2-Synthèse du diéthyl 3-((hydroxyimino)méthyl)-2,4,6-triméthylphénylphosphate :

25

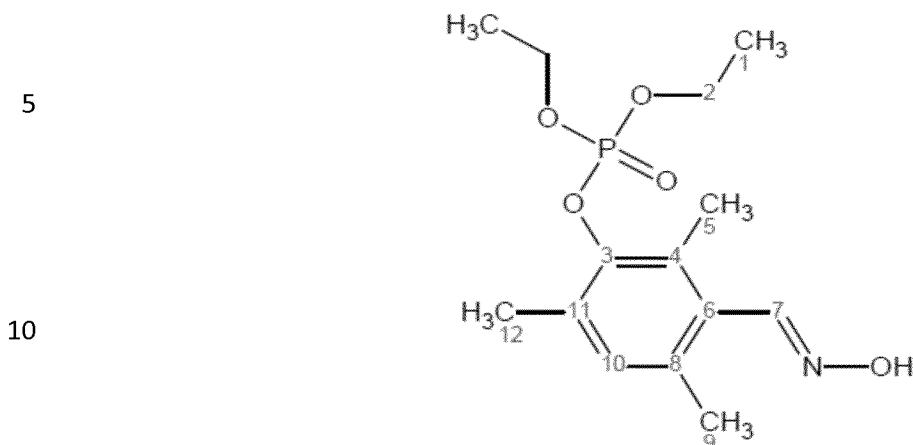


30

A un mélange de diéthyl 3-formyl-2,4,6-triméthylphényl phosphate (15,48 g, 0,052 mol) dans EtOH (100 mL) est ajoutée une solution d'hydroxylamine (5,10 g 0,155 mol = 10,20 g 50 % dans l'eau, Aldrich). Le milieu réactionnel est agité pendant 24 heures à 23°C. De l'eau froide (1.5 L) est ensuite ajoutée au milieu réactionnel. Le précipité obtenu est filtré et lavé sur le filtre par l'eau (1 L). Le produit obtenu est séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (14,36 g, 0,045 mol, rendement 88 %) est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 90 % (RMN  $^1\text{H}$ ). Un signal en RMN du  $^{31}\text{P}$  est observé à - 6 ppm.

35

40



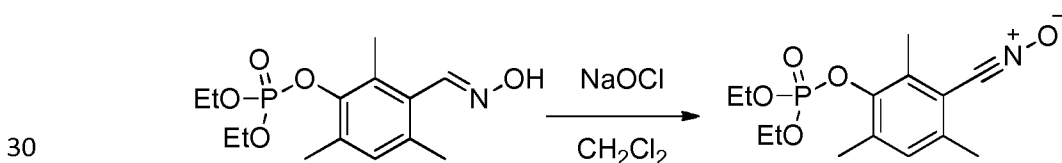
10

N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1,19	16,2
2	4,07	64,6
3	/	145,9
4,6,8,11	/	129,5 + 130,8 + 133,1 + 133,4
5	2,20	14,5
7	8,21	147,7
9	2,20	20,4
10	6,92	130,8
12	2,20	17,1
OH	11,20	/

15

25

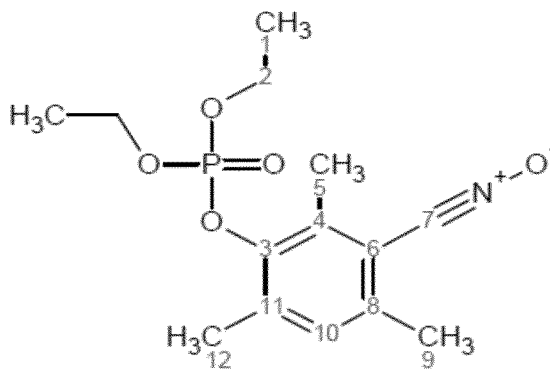
II.2-3-Synthèse du 3-(diéthoxyphosphoryloxy)-2,4,6-triméthylbenzohydroxime :



A une suspension de 3-(diéthylphosphate)-2,4,6-triméthylbenzaldehyde (32,30 g, 0,102 mol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (700 mL) refroidie jusqu'à  $-5^\circ\text{C}$ , est ajoutée de l'eau de Javel (solution de NaOCl, 160 mL / 4,3 – 4,5 %  $\text{Cl}_2$ , Aldrich) goutte à goutte sous vive agitation. Le mélange réactionnel est agité pendant 35 minutes à  $-5^\circ\text{C}$ . Puis la phase organique est lavée par de l'eau, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et concentrée sous pression réduite pour conduire à une huile qui cristallise à  $-18^\circ\text{C}$  après 2 h. Après une recristallisation dans l'éther de pétrole (200-250 ml, fractions 40/60), un solide pale-jaune (26,09 g, 0,083 mol, rendement 81 %) de point de fusion  $55^\circ\text{C}$  est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN  $^1\text{H}$ ). Un signal en RMN du  $^{31}\text{P}$  est observé à  $-5.9$  ppm.

35

40



N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1,20	15,6
2	4,09	64,2
3	/	145,3
4 / 8 / 11	/	132,9 + 133,5 + 138,1
5	2,31	15,3
6	/	112,4
7	/	/
9	2,29	19,3
10	7,09	130,2
12	2,23	16,7

### II.3-Greffage du composé 1,3-dipolaire 3-(2-éthoxy-2-oxoéthoxy)-2,4,6-triméthylbenzoyl nitrosonium sur un polymère par cycloaddition [2+3] :

On utilise le composé 1,3-dipolaire obtenu selon le mode opératoire décrit ci-dessus. La réaction de greffage est mise en évidence par analyse RMN  $^1\text{H}$  réalisée sur des échantillons solubilisés dans le disulfure de carbone, en présence de cyclohexane deutéré  $\text{C}_6\text{D}_6$  pour le signal de lock.

#### Greffage sur un SBR :

Le polymère est un SBR qui contient 25% de motif styrène et 58% de motif 1,2 de la partie butadiénique.

On incorpore le composé 1,3-dipolaire (0,71g, 2,26 mmol), de pureté RMN de 99%mol, à 50g de SBR sur outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). 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. L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  a permis de déterminer un taux molaire d'addition du composé 1,3-dipolaire de 0.30%mol et un rendement molaire d'addition de 98%.

#### Greffage sur un IR :

Le polymère est un IR « Nipol<sup>®</sup> IR2200 » qui contient 97% de liaison 1,4-cis.

On incorpore le composé 1,3-dipolaire (0,68 g, 2,21 mmol), de pureté RMN de 99%mol, à 50g de IR sur outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). 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. L'analyse par RMN <sup>1</sup>H a permis de déterminer un taux molaire d'addition du composé 1,3-dipolaire de 0.27%mol et un rendement molaire d'addition de 90%.

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

10

On utilise le composé 1,3-dipolaire dont la synthèse est décrite ci-dessus.

Les formulations (en pce) des compositions A et B décrites dans le tableau I. Les compositions A et B à base de SBR et de silice diffèrent en ce que la composition B contient le composé 1,3-dipolaire. La composition B est conforme à l'invention, la composition A n'est pas conforme à l'invention et est la composition témoin de la composition B.

On procède pour la fabrication de ces compositions de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 110°C, l'élastomère, le cas échéant le composé 1,3-dipolaire qui est malaxé seul avec l'élastomère pendant 1 minute à 120°C, puis la silice, l'agent de couplage, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure environ 5 min à 6 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 160°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finisser) à 25°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées, soit sous forme de plaques (d'une épaisseur allant de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc, pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier pour des bandes de roulement. La réticulation est effectuée à 150°C.

#### **II.5-Essais de caractérisation - Résultats :**

Les résultats sont consignés dans le tableau (II) ci-après.

40

Comparativement à la composition témoin A, la composition B conforme à l'invention présente à la fois un indice de renforcement MSA300/MSA100 supérieur, un  $\tan\delta$  max et un  $\Delta G^*$  très inférieurs sans qu'il ne soit observé une diminution du module  $G^*$ . L'amélioration de l'indice de renforcement de la composition B traduit une amélioration de la cohésion de la composition B comparativement à la composition A. La composition B présente un meilleur compromis de propriétés que sont la rigidité, la cohésion et l'hystérèse. Ce résultat est surprenant, car généralement une forte diminution d'hystérèse s'accompagne d'une diminution de la rigidité.

Tableau I

Composition	A témoin	B conforme
IR (1)	100	100
Composé 1,3-dipolaire (2)	-	1.38
Noir de carbone N234	3	3
Silice (3)	55	55
Silane (4)	5.5	5.5
Antioxydant (5)	2.5	2.5
Paraffine	1	1
ZnO	2.5	2.5
Acide stéarique	2.5	2.5
Sulfénamide (6)	1.8	1.8
Soufre	1.5	1.5

- 15 (1) « Nipol<sup>®</sup> IR2200 »  
 (2) Composé 1,3-dipolaire dont la synthèse est décrite ci-dessus dans le paragraphe II.2  
 (3) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia (type HDS)  
 (4) TESPT (« Si69 » de la société Degussa)  
 (5) Mélange de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys et  
 20 tétraméthylquinone selon un ratio pondéral 60/40  
 (6) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

Tableau (II)

Composition	A	B
<b>Propriétés à cuit</b>		
MSA100	100	95
MSA300	100	105
MSA300/MSA100	100	110
G*	100	101
tanδ max	100	76
ΔG*	100	47

35

## Revendications

1. Composé 1,3-dipolaire comportant un groupe phosphoré de formule (I) et un dipôle  
5 contenant un atome d'azote,



R' et R'', identiques ou différents, représentant un hydrogène ou un groupe carboné.

2. Composé selon la revendication 1 dans lequel le groupe carboné est choisi dans le  
10 groupe des alkyles, des aryles et des groupes alkylaryles.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel au moins un des  
15 R' et R'' est différent de H.

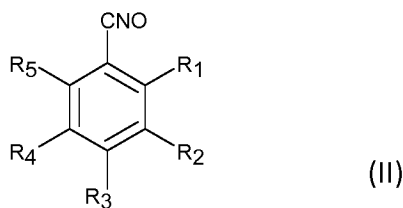
4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel R' et R''  
représentent indépendamment un groupe alkyle préférentiellement en C1-C12, plus  
préférentiellement en C1-C6.

- 20 5. Composé selon la revendication 4 dans lequel R' et R'' représentent indépendamment  
méthyle ou éthyle.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le dipôle  
25 contenant un atome d'azote est choisi dans le groupe constitué par le dipôle-C≡N→O,  
le dipôle C≡N→N- et le dipôle -C=N(→O)-.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 qui comporte le motif de  
formule (II) :

30



35

dans laquelle :

quatre des cinq symboles R1 à R5 identiques ou différents, sont chacun un atome  
ou un groupe d'atomes, préférentiellement un groupe aliphatique ou un groupe  
aromatique et le cinquième symbole désigne un rattachement direct ou indirect au  
groupe phosphoré, sachant que R1 et R5 sont tous les deux différents de H.

40

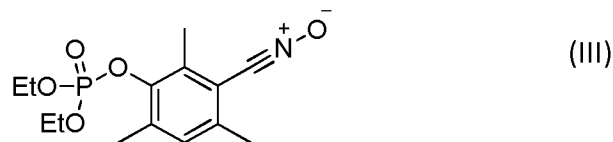
8. Composé selon la revendication 7 dans lequel R2 ou R4 représente un rattachement direct au groupe phosphoré.

5 9. Composé selon l'une quelconque des revendications 7 à 8 dans lequel R1, R3 et R5 sont identiques.

10 10. Composé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 dans lequel R1, R3 et R5 sont chacun un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.

11. Composé selon la revendication 10 dans lequel R1, R3 et R5 sont chacun un méthyle ou un éthyle.

15 12. Composé selon la revendication 11 de formule (III).



20 13. Procédé pour modifier par une réaction de greffage un polymère insaturé qui présente au moins une et de préférence plusieurs insaturations, lequel procédé comprend la réaction d'un composé 1,3-dipolaire défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 sur au moins une et de préférence plusieurs insaturations du polymère insaturé.

25 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le polymère insaturé est un polymère diénique, préférentiellement un élastomère diénique, plus préférentiellement un élastomère diénique essentiellement insaturé, encore plus préférentiellement un élastomère essentiellement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères  
30 d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

15. Polymère diénique comportant le long de la chaîne polymère un ou plusieurs groupes phosphorés pendants de formule (I) avec R' et R'' définis selon l'une quelconque des revendications 3 à 5.

35 16. Polymère diénique comportant le long de la chaîne polymère un ou plusieurs groupes phosphorés pendants de formule (I), ainsi qu'un ou plusieurs cycles isooxazoline pendants, avec R' et R'' définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

17. Polymère diénique selon l'une quelconque des revendications 15 à 16, lequel polymère est un élastomère diénique.
18. Composition de caoutchouc à base au moins d'un élastomère diénique, d'une charge renforçante comprenant une charge inorganique renforçante et d'un composé 1,3-dipolaire défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
19. Composition de caoutchouc selon la revendication 18 dans laquelle la charge inorganique est une silice.
20. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 18 à 19 dans laquelle la quantité de composé 1,3-dipolaire est comprise entre 0 et 5 équivalents molaires, préférentiellement entre 0 et 2 équivalents molaires, plus préférentiellement entre 0 et 1 équivalent molaire, de groupe phosphoré pour 100 moles d'unités monomères constituant l'élastomère diénique.
21. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, laquelle composition comprend un agent de couplage silane pour lier la charge inorganique à l'élastomère diénique.
22. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 dans laquelle le composé 1,3-dipolaire est pré-greffé sur l'élastomère diénique selon le procédé défini selon la revendication 14.
23. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, laquelle composition comprend un système de réticulation, préférentiellement à base de soufre.
24. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc définie selon la revendication 23, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
- ajouter au cours d'une première étape dite non productive à l'élastomère diénique, le composé 1,3-dipolaire, la charge renforçante, le cas échéant un agent de couplage en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C, le composé 1,3-dipolaire étant éventuellement pré-greffé sur l'élastomère,
  - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
  - incorporer ensuite le système de réticulation,
  - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.
25. Procédé selon la revendication 24, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

- ajouter au cours d'une première étape dite non productive à l'élastomère diénique, le composé 1,3-dipolaire en malaxant thermomécaniquement,
  - ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant un agent de couplage en malaxant thermomécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C,
  - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
  - incorporer ensuite le système de réticulation,
  - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.
- 5
- 10 26. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, préférentiellement dans sa bande de roulement.

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/066018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C07F9/12 C08L9/06 C08C19/24 C08F8/40 B60C1/00  
 C08F36/14  
 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)  
 C07F C08L C08C C08F B60C

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NICOLAS BÉZIÈRE ET AL: "Metabolic stability of superoxide adducts derived from newly developed cyclic nitron spin traps", FREE RADICAL BIOLOGY AND MEDICINE, vol. 67, 1 February 2014 (2014-02-01), pages 150-158, XP055270905, US ISSN: 0891-5849, DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2013.10.812 Scheme 1; page 151; compounds DEPMP0, DIPMP0	1-6
X	WO 2005/110401 A1 (CHILDRENS HOSP & RES CT OAK [US]) 24 November 2005 (2005-11-24) page 4	1,6

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>26 September 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>05/10/2016</b>
---------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

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  <b>Duval, Eric</b>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/066018

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	E. BOYLAND ET AL: "Arylhydroxylamines. III. Reactions with aldehydes", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1 January 1963 (1963-01-01), pages 3141-3144, XP055270945, LETCHWORTH; GB ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/jr9630003137 page 3142 -----	1,6
X	COURME C ET AL: "Terminal alkyne-functionalized triazine by Sonogashira coupling: synthesis of a potential cell signalling inhibitor via click chemistry", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 49, no. 29-30, 21 July 2008 (2008-07-21), pages 4542-4545, XP022713199, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2008.05.050 [retrieved on 2008-05-14] compound 17 -----	1-3
X	ZI QIANG GU ET AL: "Synthesis and evaluation of imidazo[1,5-a][1,4]benzodiazepine esters with high affinities and selectivities at "diazepam-insensitive" benzodiazepine receptors", JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 36, no. 8, 1 April 1993 (1993-04-01), pages 1001-1006, XP055270953, US ISSN: 0022-2623, DOI: 10.1021/jm00060a007 scheme IV, intermediaire après étape d) -----	1-5
X	DEROUET D ET AL: "FLAME-RESISTANCE AND THERMAL STABILITY OF 1,4-POLYDIENES MODIFIED BY DIALKYL(OR ARYL) PHOSPHATES", RAPRA ABSTRACTS, RAPRA TECHNOLOGY LTD., SHREWSBURY, GB, vol. 33, no. 12, 1 December 1996 (1996-12-01), page 83, XP000643586, ISSN: 0033-6750	15
Y	the whole document -----	1-26
Y	WO 2015/059269 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 April 2015 (2015-04-30) the whole document -----	1-26
	-/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/066018

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/007442 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ARAUJO JOSE [FR]; FAV) 19 January 2012 (2012-01-19) the whole document	1-26
A	----- NIELS AKEROYD ET AL: "The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 47, no. 6, 5 February 2011 (2011-02-05), pages 1207-1231, XP028209519, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2011.02.003 [retrieved on 2011-02-12] page 1217 - page 1218	1-26
X,P	----- WO 2015/121228 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT []) 20 August 2015 (2015-08-20) claim 1	1-5, 13-15, 17-26
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/066018
---------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005110401 A1	24-11-2005	CA 2566684 A1	24-11-2005
		EP 1744745 A1	24-01-2007
		US 2005256088 A1	17-11-2005
		WO 2005110401 A1	24-11-2005
WO 2015059269 A1	30-04-2015	EP 3060552 A1	31-08-2016
		FR 3012451 A1	01-05-2015
		US 2016251456 A1	01-09-2016
		WO 2015059269 A1	30-04-2015
WO 2012007442 A1	19-01-2012	BR 112013000625 A2	28-06-2016
		CN 102985444 A	20-03-2013
		EP 2593486 A1	22-05-2013
		FR 2962737 A1	20-01-2012
		JP 5864568 B2	17-02-2016
		JP 2013531726 A	08-08-2013
		KR 20130093600 A	22-08-2013
		US 2013123418 A1	16-05-2013
		WO 2012007442 A1	19-01-2012
WO 2015121228 A1	20-08-2015	FR 3017390 A1	14-08-2015
		WO 2015121228 A1	20-08-2015

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066018

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C07F9/12 C08L9/06 C08C19/24 C08F8/40 B60C1/00 C08F36/14 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F C08L C08C C08F B60C 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, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	NICOLAS BÉZIÈRE ET AL: "Metabolic stability of superoxide adducts derived from newly developed cyclic nitron spin traps", FREE RADICAL BIOLOGY AND MEDICINE, vol. 67, 1 février 2014 (2014-02-01), pages 150-158, XP055270905, US ISSN: 0891-5849, DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2013.10.812 Scheme 1; page 151; composés DEPMP0, DIPPMP0 -----	1-6
X	WO 2005/110401 A1 (CHILDRENS HOSP & RES CT OAK [US]) 24 novembre 2005 (2005-11-24) page 4 ----- -/--	1,6
<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 26 septembre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/10/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Duval, Eric

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	E. BOYLAND ET AL: "Arylhydroxylamines. III. Reactions with aldehydes", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1 janvier 1963 (1963-01-01), pages 3141-3144, XP055270945, LETCHWORTH; GB ISSN: 0368-1769, DOI: 10.1039/jr9630003137 page 3142	1,6
X	----- COURME C ET AL: "Terminal alkyne-functionalized triazine by Sonogashira coupling: synthesis of a potential cell signalling inhibitor via click chemistry", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 49, no. 29-30, 21 juillet 2008 (2008-07-21), pages 4542-4545, XP022713199, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2008.05.050 [extrait le 2008-05-14] composé 17	1-3
X	----- ZI QIANG GU ET AL: "Synthesis and evaluation of imidazo[1,5-a][1,4]benzodiazepine esters with high affinities and selectivities at "diazepam-insensitive" benzodiazepine receptors", JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 36, no. 8, 1 avril 1993 (1993-04-01), pages 1001-1006, XP055270953, US ISSN: 0022-2623, DOI: 10.1021/jm00060a007 scheme IV, intermediaire après étape d)	1-5
X	----- DEROUET D ET AL: "FLAME-RESISTANCE AND THERMAL STABILITY OF 1,4-POLYDIENES MODIFIED BY DIALKYL(OR ARYL) PHOSPHATES", RAPRA ABSTRACTS, RAPRA TECHNOLOGY LTD., SHREWSBURY, GB, vol. 33, no. 12, 1 décembre 1996 (1996-12-01), page 83, XP000643586, ISSN: 0033-6750	15
Y	le document en entier	1-26
Y	----- WO 2015/059269 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 avril 2015 (2015-04-30) le document en entier	1-26
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2012/007442 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ARAUJO JOSE [FR]; FAV) 19 janvier 2012 (2012-01-19) le document en entier	1-26
A	----- NIELS AKEROYD ET AL: "The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 47, no. 6, 5 février 2011 (2011-02-05), pages 1207-1231, XP028209519, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2011.02.003 [extrait le 2011-02-12] page 1217 - page 1218	1-26
X,P	----- WO 2015/121228 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT []) 20 août 2015 (2015-08-20) revendication 1	1-5, 13-15, 17-26
	-----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066018

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005110401 A1	24-11-2005	CA 2566684 A1	24-11-2005
		EP 1744745 A1	24-01-2007
		US 2005256088 A1	17-11-2005
		WO 2005110401 A1	24-11-2005
-----			
WO 2015059269 A1	30-04-2015	EP 3060552 A1	31-08-2016
		FR 3012451 A1	01-05-2015
		US 2016251456 A1	01-09-2016
		WO 2015059269 A1	30-04-2015
-----			
WO 2012007442 A1	19-01-2012	BR 112013000625 A2	28-06-2016
		CN 102985444 A	20-03-2013
		EP 2593486 A1	22-05-2013
		FR 2962737 A1	20-01-2012
		JP 5864568 B2	17-02-2016
		JP 2013531726 A	08-08-2013
		KR 20130093600 A	22-08-2013
		US 2013123418 A1	16-05-2013
		WO 2012007442 A1	19-01-2012
-----			
WO 2015121228 A1	20-08-2015	FR 3017390 A1	14-08-2015
		WO 2015121228 A1	20-08-2015
-----			