

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503636

(P2004-503636A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 77/38

F I

C08G 77/38

テーマコード (参考)

4 J O 3 5

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 88 頁)

(21) 出願番号	特願2002-510576 (P2002-510576)	(71) 出願人	390023135 ロディア・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92512プーロニュビランク ール・セデックス、ケ・アルフォンス・ル ・ガロ26
(86) (22) 出願日	平成13年6月14日 (2001.6.14)	(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月16日 (2002.12.16)	(74) 代理人	100085774 弁理士 風間 弘志
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/001857	(72) 発明者	ナタリー ゲヌーニ フランス国 エフ69540 イリニ、リ ュ ド ラ フォンダスィオン ドロテー ブティ、5、ラ クレリエル 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02001/096444		
(87) 国際公開日	平成13年12月20日 (2001.12.20)		
(31) 優先権主張番号	00/07698		
(32) 優先日	平成12年6月16日 (2000.6.16)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】 マレイン酸及び／又はフマル酸から誘導される基を含む新規な多官能化ポリオルガノシロキサン及びそれらの製造法

(57) 【要約】

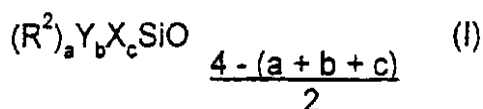
本発明の分野は、1分子当たり、第一に、少なくとも1個のヒドロキシル基及び／又は少なくとも1個のアルコキシ基、そして第二にマレイン酸（マレイン酸、マレイン酸エステル、マレインアミド酸、マレインアミド酸エステル又はマレインアミド）から誘導された基及びフマル酸（フマル酸、フマル酸エステル、フマルアミド酸、フマルアミド酸エステル又はフマルアミド）から誘導された基から選択される活性化エチレン性二重結合を含有する少なくとも1個の基が硅素原子に結合した多官能性ポリオルガノシロキサン（POS）と略称する）からなる新規な有機硅素化合物の分野である。また、本発明は、特に、酸タイプのPOSの場合にアミノ前駆物質POSと無水マレイン酸又はその誘導体との間でカップリング反応を実施すること、そしてエステルタイプのPOSの場合には酸タイプの前駆物質POSのエステル化反応を実施することよりなる上記目標のPOSをもたらし官能化法にも関する。上で目標とした如き多官能性POSからなる化合物は、白色充填剤を補強用充填剤として含むイソプレンエラストマーを基材とするゴム組成物中において有益な特性を示すことができ、例えばカップリング剤（白色充填剤－エラストマーカップリング用の）として作用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多官能性 P O S からなる新規な有機硅素化合物であって、該多官能性 P O S が、式：

【化 1】



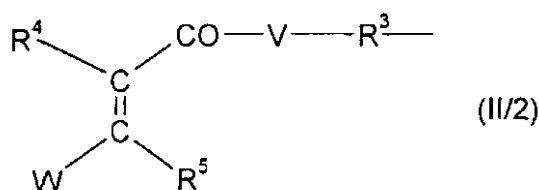
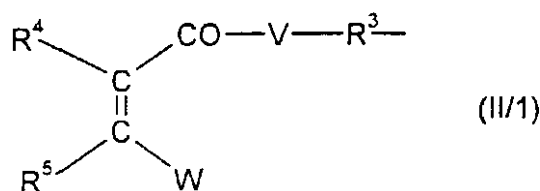
〔式中、

(1) 記号 R^2 は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、1～6 個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルキル基、5～8 個の炭素原子を含有するシクロアルキル基及びフェニル基から選択される一価炭化水素基を表わし、

(2) 記号 Y は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、ヒドロキシル又はアルコキシ官能基 $R^1 O$ (ここで、 R^1 は 1～15 個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルキル基を表わす) を表わし、

(3) 記号 X は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、以下の式 (II/1) 及び (II/2) を有する基及びそれらの混成基、

【化 2】



〔式中、

+ 記号 V は二価基 $-O-$ 又は $-NR^6-$ を表わし、

+ 記号 W は一価基 $COOR^7$ 又は一価基 $CONR^8 R^9$ を表わし、

+ R^3 は 1～15 個の炭素原子を含有する線状又は分岐状二価アルキレン基であり、その自由原子価は炭素原子によって提供されそして硅素原子に結合され、該基 R^3 は場合によってはアルキレン鎖において少なくとも 1 個のヘテロ原子 (酸素及び窒素の如き) 又は少なくとも 1 個のヘテロ原子 (酸素及び窒素の如き) を含む少なくとも 1 個の二価基で、特に $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-COO-$ シクロヘキシレン (OH 基で随意に置換されうる) $-$ 、 $-O-$ アルキレン (OH 又は $COOH$ 基で随意に置換されうる線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) $-$ 、 $-O-CO-$ アルキレン (OH 又は $COOH$ 基で随意に置換されうる線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) $-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-O-CO-NH-$ 及び $-NH-$ アルキレン (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) $-CO-NH-$ から選択される一般式 V1 ー残基 $-V2$ の少なくとも 1 個の二価残基で中断され、また、 R^3 は、 $-($ オルト、メタ又はパラ) フェニレン (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレンー、 $-($ オルト、メタ又はパラ) フェニレンー $O-$ (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレンー、 $-($ 線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレンー (オルト、メタ又はパラ) フェニレン (線状又は分岐状 $C_1 \sim C_6$) $-$ アルキレンー 及び $-($ 線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレン (オルト、メタ又は

パラ) フェニレン-O- (線状又は分岐状 $C_1 \sim C_6$) アルキレン- から選択される一般式 V1- 残基 V2 の二価芳香族基も表わし、好ましくは記号 R^3 は次の式: $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ に相当するアルキレン基を表わし、より好ましくは R^3 は $-(CH_2)_2-$ 又は $-(CH_2)_3-$ 基であり、特に詳細には、 R^3 の先の規定において、先に記載した二価残基及び基が対称でないときには、それらは、原子価 V1 を左側に原子価 V2 を右側にして又はその逆に原子価 V2 を左側に原子価 V1 を右側にして位置づけすることができ、+ 記号 R^4 及び R^5 は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、1~6 個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルキル基を表わし、 R^5 は場合によっては一価基 $COOR^7$ も表わし、+ 記号 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、水素原子、1~6 個の炭素原子を含有する線状若しくは分岐状アルキル基又はフェニル基を表わし、記号 R^8 及び R^9 は場合によっては、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、環中に 3~8 個の炭素原子を含有する単一飽和環も形成する] から選択される活性化エチレン性二重結合を有する官能基を表わし、

10

(4) 記号 a、b 及び c はそれぞれ、

+ a : 0、1、2 又は 3

+ b : 0、1、2 又は 3

20

+ c : 0 又は 1

+ a + b + c の合計はゼロ以外で ≤ 3 である、

から選択される整数又は分数を表わし、

(5) $R^{10} SiO_3 / 2$ 単位 ("T" 単位) (ここで、 R^{10} は R^2 、Y 及び X の規定に相当する基から選択される) の含量は、1 分子につき硅素分子 100 個当たりのこれらの単位の数として表わして 30% 以下であり、

(6) 官能基 Y の含量は、1 分子につき硅素原子 100 個当たりの官能基 Y の数として表わして少なくとも 0.8% であり、

(7) 官能基 X の含量は、1 分子につき硅素原子 100 個当たりの官能基 X の数として表わして少なくとも 0.4% である]

30

の同種又は異種の基を含有することを特徴とする有機硅素化合物。

【請求項 2】

式 (1) において、

(1) 記号 R^2 がメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、シクロヘキシル及びフェニル基から選択され、

(2) 記号 Y がヒドロキシル基及び 1~6 個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルコキシ基から選択され、

(3) 記号 X によって表わされる官能基が式 (II/1) 及び (II/2) の官能基及びそれらの混合基から選択され、ここで、

+ 記号 V は $-O-$ 又は $-NR^6-$ 基であり、 R^6 は下記の好ましい規定を有し、+ 記号 W は $COOR^7$ 基又は $CONR^8R^9$ 基であり、 R^7 、 R^8 及び R^9 は下記の好ましい規定を有し、

40

+ 記号 R^3 は次の基: $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ に相当するアルキレン基を表わし、

+ 記号 R^4 及び R^5 は水素原子、塩素原子、メチル、エチル、n-プロピル及び n-ブチル基から選択され、 R^5 は場合によっては $COOR^7$ 基も表わし、 R^7 基は下記の好ましい規定を有し、

+ R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は水素原子、メチル、エチル、n-プロピル及び n-ブチル

50

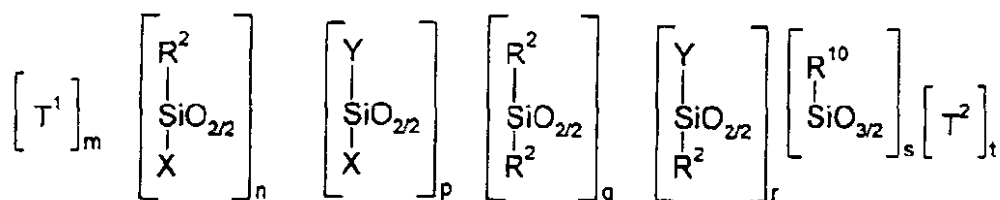
基から選択され、記号 R^8 及び R^9 は場合によっては窒素原子と一緒になってピロリジニル又はピペリジイル環も形成し、

- (5) “T” 単位の含量が 20 % 以下であり、
 (6) 官能基 Y の含量が 1 % ~ 100 % の範囲内であり、
 (7) 官能基 Y の含量が 0.8 % ~ 100 % の範囲内である、
 ことを特徴とする請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

下記の平均式：

【化 3】



(III)

[式中、

(1') 記号 T^1 は $HO_{1/2}$ 及び $R^1O_{1/2}$ 単位（ここで、 R^1 基は先に規定した如くである）から選択され、 20

(2') 記号 T^2 は記号 T^1 と同種又は異種であってよく、そして $HO_{1/2}$ 及び $R^1O_{1/2}$ 単位、及び $(R^2)_3SiO_{1/2}$ 単位（ここで、 R^1 及び R^2 基は式 (1) に関して点 (2) 及び (1) で先に規定した如くである）から選択され、

(3') 記号 R^2 、X 及び Y は式 (1) に関して点 (1)、(3) 及び (2) で先に規定した如くであり、

(4') 記号 R^{10} は R^2 、X 及び Y の規定に相当する基から選択され、

(5') 記号 m、n、p、q、r、s 及び t はそれぞれ、次の累積条件を満たす整数又は分数を表わし、

■ m 及び t はそれぞれ、常にゼロ以外の数であり、その合計は $2 + s$ に相当し、 30

■ n は 0 ~ 100 の範囲内であり、

■ p は 0 ~ 100 の範囲内であり、

■ q は 0 ~ 100 の範囲内であり、

■ r は 0 ~ 100 の範囲内であり、

■ s は 0 ~ 75 の範囲内であり、

■ $n = 0$ のときに、p は常にゼロ以外の数であり、そして $p = 0$ のときに、n は常にゼロ以外の数であり、

■ 硅素原子の総数を示す $n + p + q + r + s + t$ の合計は 3 ~ 250 の範囲内であり、

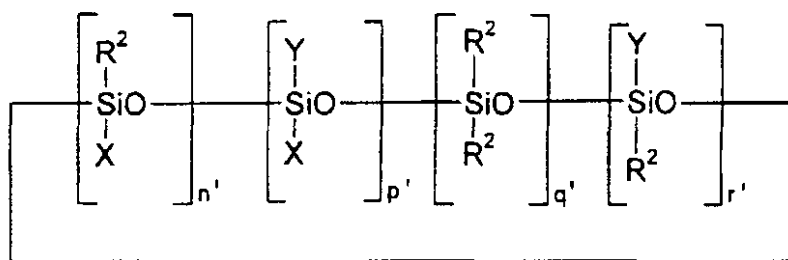
■ “T” 単位の含量を示す $100s / (n + p + q + r + s + t)$ 比は ≤ 30 であり、

■ 官能基 Y の含量を示す $100(m + p + r + s[R^{10} = Y \text{ のとき}] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ 比は ≥ 1 であり、 40

■ 官能基 X の含量を示す $100(n + p + s[R^{10} = X \text{ のとき}]) / (n + p + q + r + s + t)$ 比は ≥ 1 である」を有する本質上線状の POS、

● 下記の平均式：

【化 4】



(III')

10

〔式中、

(3') 記号 R^2 、X 及び Y は式 (1) に関して点 (1)、(3) 及び (2) で先に規定した如くであり、

(5') 記号 n' 、 p' 、 q' 及び r' はそれぞれ、次の累積条件を満たす整数又は分数を表わし、

■ n' は 0～9 の範囲内であり、

■ p' は 0～9 の範囲内であり、

■ $n' = 0$ のとき、 p' は少なくとも 1 であり、

■ $p' = 0$ のとき、 n' は少なくとも 1 でありそして r' も少なくとも 1 であり、

■ q' は 0～9 の範囲内であり、

■ r' は 0～2 の範囲内であり、

■ $n' + p' + q' + r'$ の合計は 3～10 の範囲内であり、

■ 官能基 Y の含量を示す $100(p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ 比は 4～100 の範囲内であり、

■ 官能基 X の含量を示す $100(n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ 比は 10～100 の範囲内である」を有する環状の POS、及び

● 式 (III) 及び (III') の POS の混合物、

から選択される多官能性 POS からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の化合物。

【請求項 4】

式 (III) において、

(1'') 記号 T^1 が点 (1') で先に記載した如く規定され、

(2'') 記号 T^2 (記号 T^1 と同じ又は異なるものであってよい) が点 (1') で先に規定した如き $HO_{1/2}$ 単位及び $R^1O_{1/2}$ 単位から選択され、

(3'') ● 官能基 X が同種又は異種であってよく、そして式 (II/1) 及び (II/2) の基及びそれらの混成基から選択され、ここで

—第一に、記号 $Y = -NR^6-$ 、 R^5 は $COOR^7$ 基以外であり、記号 $W = COOR^7$ ($R^7 = H$)、そして

—第二に、記号 R^3 、 R^4 、 R^5 ($COOR^7$ 基以外) 及び R^6 は式 (1) に関して点 (3) で先に記載した如く選択され、

● 記号 R^2 及び Y が点 (3') で先に規定した如くであり、

(4'') 記号 R^{10} が点 (4') で先に記載した如く規定され、

(5'') 記号 m、n、p、q、r、s 及び t が次の累積条件を満たし、

■ $m + t = 2 + s$ 、

■ n は 0～50 の範囲内であり、

■ p は 0～20 の範囲内であり、

■ $n = 0$ のとき、p は少なくとも 1 であり、そして $p = 0$ のとき、n は少なくとも 1 であり、

■ q は 0～48 の範囲内であり、

50

- r は 0 ～ 10 の範囲内であり、
 - s は 0 ～ 1 の範囲内であり、
 - 硅素原子の総数を示す $n + p + q + r + s$ の合計は 3 ～ 50 の範囲内であり、
 - “ T ” 単位の含量を示す $100s / (n + p + q + r + s)$ 比は ≤ 10 であり、
 - 官能基 Y の含量を示す $100(m + p + r + s [R^{10} = Y \text{ のとき}] + t) / (n + p + q + r + s)$ 比は 4 ～ 100 の範囲内であり、
 - 官能基 X の含量を示す $100(n + p + s [R^{10} = X \text{ のとき}]) / (n + p + q + r + s)$ 比は 10 ～ 100 の範囲内である、
- ことに相当する本質上線状のオリゴマー及び重合体 P O S / 1 から選択される多官能性 P O S からなることを特徴とする請求項 3 記載の化合物。

10

【請求項 5】

式 (I I I) において、

- (1) 記号 T^1 が点 (1 ') で先に記載した如く規定され、
- (2) 記号 T^2 が記号 T^1 と同じ又は異なってよく、そして点 (1 ') で先に記載した如き $H O_1 / 2$ 単位及び $R^1 O_1 / 2$ 単位から選択され、
- (3) ●官能基 X が同じ又は異なってよく、そして式 (I I / 1) 及び (I I / 2) の基及びそれらの混成基から選択され、ここで、
 - 第一に、記号 $V = -N R^6 -$ 、 R^5 は $C O O R^7$ 基以外のものであり、記号 $W = C O O R^7$ 、ここで H 以外の R^7 は式 (1) に関して点 (3) で先に規定した如き基であり、そして
 - 第二に、記号 R^3 、 R^4 、 R^5 ($C O O R^7$ 基以外の) 及び R^6 は式 (1) に関して点 (3) で先に記載の如く選択され、
- 記号 R^2 及び Y が点 (3 ') で先に規定した如くであり、
- (4) 記号 R^{10} が点 (4 ') で先に記載の如く規定され、
- (5) 記号 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 及び t が次の累積条件を満たし、

20

- $m + t = 2 + s$ 、
 - n は 0 ～ 50 の範囲内であり、
 - p は 0 ～ 20 の範囲内であり、
 - $n = 0$ のとき、 p は少なくとも 1 であり、そして $p = 0$ のとき、 n は少なくとも 1 であり、
 - q は 0 ～ 48 の範囲内であり、
 - r は 0 ～ 10 の範囲内であり、
 - s は 0 ～ 1 の範囲内であり、
 - 硅素原子の総数を示す $n + p + q + r + s$ の合計は 3 ～ 50 の範囲内であり、
 - “ T ” 単位の含量を示す $100s / (n + p + q + r + s)$ 比は ≤ 10 であり、
 - 官能基 Y の含量を示す $100(m + p + r + s [R^{10} = Y \text{ のとき}] + t) / (n + p + q + r + s)$ 比は 4 ～ 100 の範囲内であり、
 - 官能基 X の含量を示す $100(n + p + s [R^{10} = X \text{ のとき}]) / (n + p + q + r + s)$ 比は 10 ～ 100 の範囲内である、
- ことに相当する本質上線状のオリゴマー及び重合体 P O S / 2 から選択される多官能性 P O S からなることを特徴とする請求項 3 記載の化合物。

30

40

【請求項 6】

特に、

- 随意としてのジハロシラン又はジアルコキシシランの存在下での官能基 X を有するジハロシラン又はジアルコキシシランの加水分解縮合反応、
- 官能基 X 及び少なくとも 2 個の官能基 Y を有するオルガノシランと α ， ω - ジヒドロキシ化線状 P O S との間の縮合反応、
- 官能基 X 及び少なくとも 2 個の官能基 Y 及び / 又はハロを有するオルガノシランと鎖中に随意としての 1 個以上の官能基 Y を有するオルガノシクロシロキサンとの間の再分配平衡反応、

50

●少なくとも1個の官能基Yを有し、そして硅素原子に結合された少なくとも1個の単位で、特に－（線状又は分岐状C₂～C₆）アルキレン－OH、－（線状又は分岐状C₂～C₆）アルキレン－NR⁶H又は－（線状又は分岐状C₂～C₆）アルキレン－COOHタイプの単位で官能化された線状又は環状前駆物質POSと、前記単位と反応して所望の官能基Xを形成することができる反応性化合物との間のカップリング反応、

●式（II/1）及び／又は（II/2）において記号WがCOOH基を表わす場合に少なくとも1個の官能基X及び少なくとも1個の官能基Yを有する線状又は環状前駆物質POSのエステル化反応、

を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項記載の有機硅素化合物の製造法。

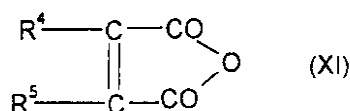
【請求項7】

10

●一方における、重合体POS/1の規定に関して先に記載したと同じ式（III）を有するがしかし記号Xが式－R³－NR⁶H（ここで、記号R³及びR⁶は請求項4の点（3'）で先に規定した如くである）のアミノ官能基であるような本質上線状のアミノPOSであって、単純化した式： $\equiv Si-R^3-NR^6H(X)$ によって表わされるアミノPOSと、

●他方における、式：

【化5】



20

〔式中、記号R⁴及びR⁵は請求項4の点（3'）で先に規定した如くである〕の無水マレイン酸又はその誘導体と、

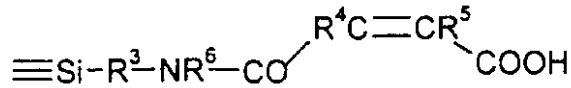
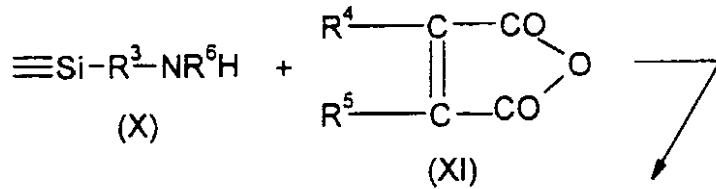
の間のカップリング反応を実施することよりなることを特徴とする、酸タイプの重合体POS/1からなる請求項4記載の有機硅素化合物を製造するための請求項6記載の製造法。

【請求項8】

エステルタイプの重合体POS/2からなる請求項5記載の有機硅素化合物が、次の合成経路：

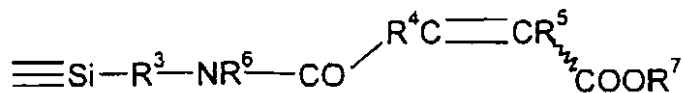
30

【化 6】



酸タイプのPOS / 1

エステル化



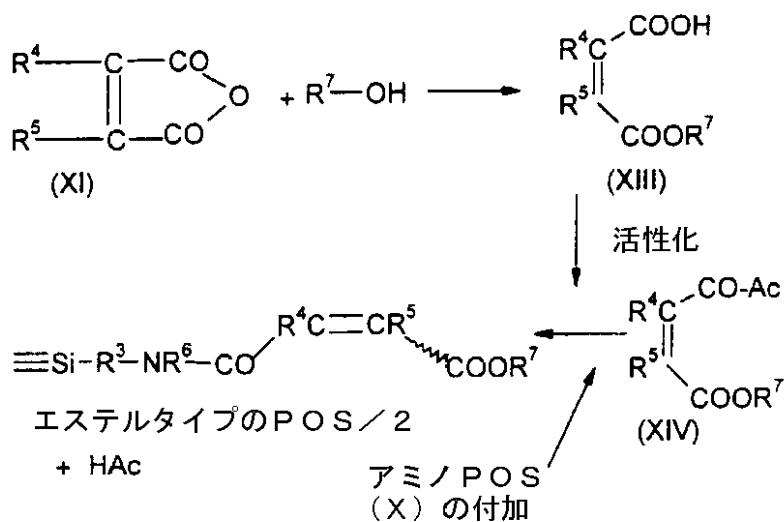
エステルタイプのPOS / 2

〔式中、記号 $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ は請求項 5 の点 (3) で先に記載した意味を有する〕を適用することにより、次の工程、即ち、(e1) アミノ POS (X) と無水マレイン酸 (XI) との間のカップリング反応、次いで (e2) 形成された酸タイプの POS / 1 を含む媒体のエステル化反応によるエステルタイプの所望の POS / 2 からなる化合物の生成を実施することによる中間体マレインアミド酸 POS のエステル化によって製造されることを特徴とする、エステルタイプの重合体 POS / 2 からなる請求項 5 記載の有機硅素化合物を製造するための請求項 6 記載の製造法。

【請求項 9】

エステルタイプの重合体 POS / 2 からなる請求項 5 記載の有機硅素化合物が、次の合成経路：

【化 7】



〔式中、誘導體 (XIV) の記号 Ac は活性化用官能基を表わし、そして記号 $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ は請求項 5 の点 (3) で先に記載した意味を有する〕を適用することにより、次の工程、即ち、(f1) アルコール R^7-OH による無水マレイン酸 (XI) のアルコリシス、(

f 2) ペプチド合成の分野に記載される種々の活性化方法を使用して、得られたマレイン酸のモノエステル (X I I I) のカルボン酸官能基を活性化することによる活性化エステル誘導体 (X I V) の生成、次いで (f 3) アミノ P O S (X) を該活性化エステル誘導体 (X I V) に付加することによるエステルタイプの所望の P O S / 2 からなる化合物の生成を実施して、アミド官能基を形成しアミノ P O S (X) をマレイン酸のモノエステル (X I I I) から得られたエステル誘導体 (X I V) に付加することによって製造されることを特徴とする、エステルタイプの重合体 P O S / 2 からなる請求項 5 記載の有機珪素化合物を製造するための請求項 6 記載の製造法。

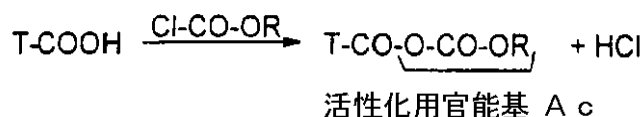
【請求項 10】

マレイン酸モノエステル (X I I I) のカルボン酸官能基の活性化が、次の方法：

10

(j) 反応経路：

【化 8】

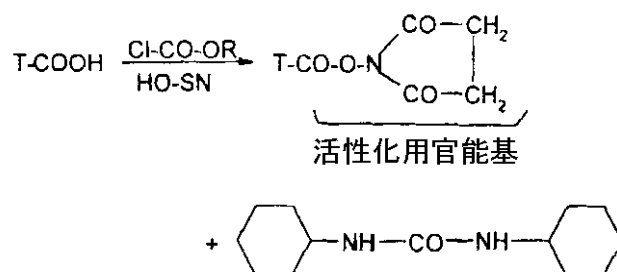


[式中、Tは残基 $-\text{R}^4 \text{C}=\text{CR}^5-\text{COOR}^7$ を表わし、そしてRは例えば1～3個の炭素原子を含有する線状アルキル基を表わす] に従ったアルキルクロロホルメートとの反応による活性化、

20

(2 j) 反応経路：

【化 9】

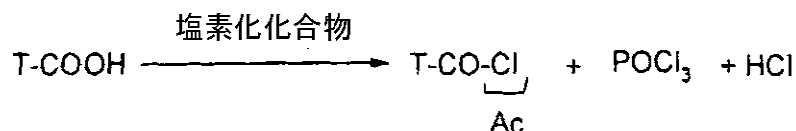


30

に従ったN-ヒドロキシスクシンイミド (H O - S N) の存在下におけるジシクロヘキシルカルボジイミド (D C C I) との反応による活性化、

(3 j) 反応経路：

【化 10】



40

に従った塩素化合物との反応による活性化、

を実施することによって行われることを特徴とする請求項 9 記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明の分野は、1分子当たり、第一に少なくとも1個のヒドロキシル基及び／又は少なくとも1個のアルコキシ基、そして第二にマレイン酸から誘導される基及びフマル酸から誘導される基から選択される活性化エチレン性二重結合を含有する少なくとも1個の基が珪素原子に結合してなる多官能性ポリオルガノシロキサン (P O S と略称する) からなる新規な有機珪素化合物の分野である。また、本発明は、上で目標とした P O S をもたらす官能化法にも関する。

50

【0002】

先に目標とした如き多官能性 P O S からなる化合物は、有益な特性を示すことができ、例えば白色充填剤を補強充填剤として含むイソプレンエラストマー基材ゴム組成物中においてカップリング剤（白色充填剤－エラストマーカップリングに対して）として作用することができる。

【0003】

本明細書において、次の表現が使用される。

・「マレイン酸から誘導される基」は、マレイン酸それ自体、マレイン酸ジエステル（又はマレイン酸エステル）、マレインアミド酸、マレインアミド酸エステル（又はマレインアミドエステル）、マレイン酸ジアミド（又はマレイン酸アミド又はマレアミド）の各残基よりなる基又は官能基を規定するのに使用される。 10

・「フマル酸から誘導される基」は、フマル酸それ自体、フマル酸ジエステル（又はフマル酸エステル）、フマルアミド酸、フマルアミド酸エステル（又はフマルアミド酸エステル）、フマル酸ジアミド（又はフマル酸アミド又はフマルアミド）の各残基よりなる基又は官能基を規定するのに使用される。

【0004】

P O S の多官能化の原理は、例えば、本件出願人の特許出願 W O - A - 9 6 / 1 6 1 2 5 に開示されている。この文献は、 $\equiv \text{Si} - \text{O} -$ アルキル官能性単位及び $\equiv \text{Si} - \text{W}$ 官能性単位（ここで、Wは、特に、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ 炭化水素基、単純アルケニル基、不飽和シクロ脂肪族基又はメルカプトアルキル基である）を有する多官能性 P O S の製造法を開示している。 20

【0005】

多官能化の分野における研究を続けるうちに、本件出願人等は、ここに、少なくとも1個のヒドロキシル及び／又はアルコキシ基の他に、マレイン酸から誘導される基及びフマル酸から誘導される基から選択された少なくとも1個の基を有する新規な多官能性 P O S を見い出したが、これが本発明の第一課題である。

【0006】

マレイン酸及び／又はフマル酸から誘導される上記の基の各々は、例えば炭化水素基 $\text{C} \cdot$ 、メルカプトアルキル基 $\text{RS} \cdot$ 、メルカプトアルキル陰イオン RS^- の如き活性種に対する反応及びシクロ付加反応（“エン”反応）が特に関与するような化学プロセスにおいて 30 有益な官能基であることが判明している。

【0007】

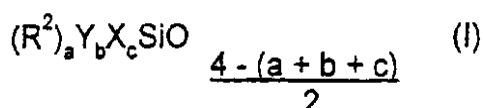
従来技術を見ると、マレイン酸から及び／又はフマル酸から誘導される官能基を形成するための合成法が開示されている。しかしながら、本件出願人等は、一般に提案されている合成法をシリコン化学に応用すると、それらは、しばしばあることだが、使用する操作条件がシリコン骨格をかなり変性しその結果として合成法の選択性を比例的に最小限にすると、満足な官能化収率を提供することができないことを見い出した。かくして、本発明の他の課題は、マレイン酸から及び／又はフマル酸から誘導される官能基を有する P O S の製造法であって、実施するのが容易であり、しかも、これまで達成されなかった優秀なレベルの選択率及び収率で官能化 P O S を生成するという満足な利益をもたらす P O S 40 の製造法を提供することである。

【0008】

本発明の第一課題

従って、本発明は、その第一課題で見ると、式：

【化11】



[式中、

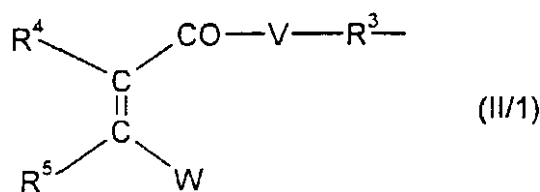
(1) 記号 R^2 は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、1～6個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルキル基、5～8個の炭素原子を含有するシクロアルキル基及びフェニル基から選択される一価炭化水素基を表わし、好ましくは記号 R^2 はメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、シクロヘキシル及びフェニル基から選択され、より好ましくは記号 R^2 はメチル基であり、

(2) 記号 Y は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、ヒドロキシル又はアルコキシ官能基 $R^1 O$ (ここで、 R^1 は1～15個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルキル基を表わす) を表わし、好ましくは記号 Y はヒドロキシル基及び1～6個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルコキシ基から選択され、より好ましくは記号 Y はヒドロキシル基及び1～3個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルコキシ基 (即ち、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及び/又はイソプロポキシ) から選択され、

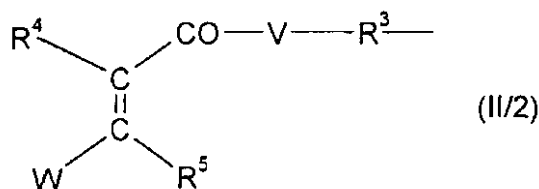
10

(3) 記号 X は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、以下の式 (II/1) 及び (II/2) を有する基及びそれらの混成基、

【化12】



20



[式中、

30

+ 記号 V は二価基 $-O-$ 又は $-NR^6-$ を表わし、好ましくは記号 V は基 $-O-$ 又は $-NR^6-$ (ここで、 R^6 は以下に記載の好ましい規定を有する) であり、そしてより好ましくは記号 V は基 $-O-$ 又は $-NR^6-$ (ここで、 R^6 は以下に記載のより好ましい規定を有する) であり、

+ 記号 W は一価基 $COOR^7$ 又は一価基 $CONR^8R^9$ を表わし、好ましくは記号 W は基 $COOR^7$ 又は一価基 $CONR^8R^9$ (ここで、 R^7 、 R^8 及び R^9 基は以下に記載の好ましい規定を有する) であり、そしてより好ましくは記号 W は基 $COOR^7$ 又は一価基 $CONR^8R^9$ (ここで、 R^7 、 R^8 及び R^9 基は以下に記載のより好ましい規定を有する) であり、

+ R^3 は1～15個の炭素原子を含有する線状又は分岐状二価アルキレン基であり、その自由原子価は炭素原子によって提供されそして硅素原子に結合され、該基 R^3 は場合によってはアルキレン鎖において少なくとも1個のヘテロ原子 (酸素及び窒素の如き) 又は少なくとも1個のヘテロ原子 (酸素及び窒素の如き) を含む少なくとも1個の二価基で、特に $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-COO-$ シクロヘキシレン (OH基で随意に置換されうる) $-$ 、 $-O-$ アルキレン (OH又はCOOH基で随意に置換されうる線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) $-$ 、 $-O-CO-$ アルキレン (OH又はCOOH基で随意に置換されうる線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) $-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-O-CO-NH-$ 及び $-NH-$ アルキレン (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) $-CO-NH-$ から選択される一般式 V1-残基 $-V2$ の少なくとも1個の二価残基で中断され、また、 R^3 は、 $-$ (オルト、メタ又はパラ) フェニレン (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレン $-$ 、 $-$ (オルト、メタ又はパラ)

40

50

) フェニレンーOー (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレンー、ー (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレンー (オルト、メタ又はパラ) フェニレン (線状又は分岐状 $C_1 \sim C_6$) ーアルキレンー及びー (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレン (オルト、メタ又はパラ) フェニレンーOー (線状又は分岐状 $C_1 \sim C_6$) アルキレンーから選択される一般式 V1ー残基 V2 の二価芳香族基も表わし、好ましくは記号 R^3 は次の式：ー (CH_2)₂ー、ー (CH_2)₃ー、ー (CH_2)₄ー、ー CH_2 ー CH (CH_3)ー、ー (CH_2)₂ー CH (CH_3)ー CH_2 ー、ー (CH_2)₃ーOー (CH_2)₃ー、ー (CH_2)₃ーOー CH_2 ー CH (CH_3)ー CH_2 ー、ー (CH_2)₃ーOー CH_2 CH (OH)ー CH_2 ーに相当するアルキレン基を表わし、より好ましくは R^3 はー (CH_2)₂ー又はー (CH_2)₃ー基であり、特に詳細には、 R^3 の先の規定において、先に記載した二価残基及び基が対称でないときには、それらは、原子価 V1 を左側に原子価 V2 を右側にして又はその逆に原子価 V2 を左側に原子価 V1 を右側にして位置づけすることができ、+記号 R^4 及び R^5 は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、1～6 個の炭素原子を含有する線状又は分岐状アルキル基を表わし、 R^5 は場合によっては一価基 $COOR^7$ も表わし、好ましくは記号 R^4 及び R^5 は水素原子、塩素原子、メチル、エチル、 n ープロピル及び n ーブチル基から選択され、 R^5 は場合によっては基 $COOR^7$ (ここで、 R^7 は以下に記載の好ましい規定を有する) も表わし、より好ましくはこれらの記号は水素原子、及びメチル基から選択され、また R^5 は場合によっては基 $COOR^7$ (ここで、 R^7 は以下に記載のより好ましい規定を有する) も表わし、
 +記号 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は同種又は異種であってよく、そしてそれぞれ、水素原子、1～6 個の炭素原子を含有する線状若しくは分岐状アルキル基又はフェニル基を表わし、記号 R^8 及び R^9 は場合によっては、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、環中に 3～8 個の炭素原子を含有する単一飽和環も形成し、好ましくは記号 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は水素原子、メチル、エチル、 n ープロピル及び n ーブチル基から選択され、記号 R^8 及び R^9 は場合によっては窒素原子と一緒にあってピロリジニル又はピペリジイル環も形成し、より好ましくはこれらの記号は水素原子及びメチル基から選択され、記号 R^8 及び R^9 は場合によっては窒素原子と一緒にあってピペリジイル環も形成する]
 から選択される活性化エチレン性二重結合を有する官能基を表わし、

(4) 記号 a、b 及び c はそれぞれ、

+ a : 0、1、2 又は 3

+ b : 0、1、2 又は 3

+ c : 0 又は 1

+ a + b + c の合計はゼロ以外で ≤ 3 である、

から選択される整数又は分数を表わし、

(5) $R^{10} SiO_3 / 2$ 単位 (“T” 単位) (ここで、 R^{10} は R^2 、Y 及び X の規定に相当する基から選択される) の含量は、1 分子につき硅素分子 100 個当たりのこれらの単位の数として表わして 30 % 以下そして好ましくは 20 % 以下であり、

(6) 官能基 Y の含量は、1 分子につき硅素原子 100 個当たりの官能基 Y の数として表わして少なくとも 0.8 % であり、そして好ましくは 1 % ～ 100 % の範囲内であり、

(7) 官能基 X の含量は、1 分子につき硅素原子 100 個当たりの官能基 X の数として表わして少なくとも 0.4 % であり、そして好ましくは 0.8 % ～ 100 % の範囲内である]

の同種又は異種の基を含有する多官能性 P O S からなる有機硅素化合物に関する。

【0009】

記号 a、b、c が取ることのできる値及び点 (5) に記載される詳細を考慮して、式 (1) の各多官能性 P O S は、線状構造、環状構造又はこれらの混成構造のいずれかを有することができるが、これらの構造は、場合によってはあるモル量の分岐 (“T” 単位) も有しうることを理解されたい。

【0010】

10

20

30

40

50

表現「マレイン酸から誘導される基」及び「フマル酸から誘導される基」について先に記載した意味を考慮して、式（１）に従った多官能性 P O S は、特に、

・式（１）及び／又は（１）において記号 $V = -N R^6 -$ 及び記号 $W = C O O R^7$ （ここで、 $R^7 = H$ ）のときに、マレインアミド酸及び／又はフマルアミド酸官能基 X、

・式（１）及び／又は（１）において記号 $V = -O -$ 及び記号 $W = C O O R^7$ （ここで、 R^7 は H 以外のもの）のときに、マレイン酸エステル及び／又はフマル酸エステル官能基 X、

・式（１）及び／又は（１）において記号 $V = -N R^6 -$ 及び記号 $W = C O O R^7$ （ここで、 R^7 は H 以外のもの）か、又は記号 $V = -O -$ 及び記号 $W = C O N R^8 R^9$ のいずれかのときに、マレインアミド酸エステル及び／又はフマルアミド酸エステル官能基 X、

・式（１）及び／又は（１）において記号 $V = -N R^6 -$ 及び記号 $W = C O O R^8 R^9$ のときに、マレインアミド及び／又はフマルアミド官能基 X、
を有することができることを理解されたい。

【0011】

本発明が“多官能性 P O S からなる”化合物に関することは先に記載した通りである。この表現は、本発明の一部分を構成する各有機珪素化合物が多官能性 P O S の形態、純形態、又は、かかる P O S と、

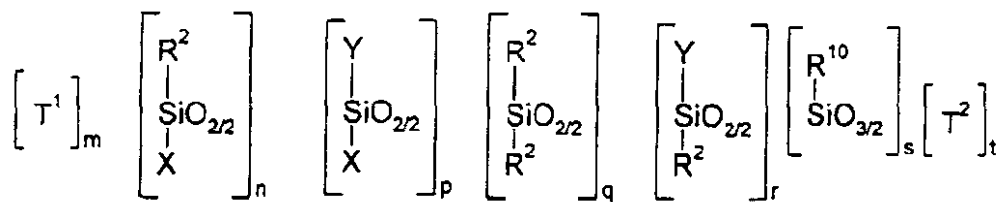
（i）多官能性 P O S を製造する出発物質の転化度が完全でないときに該出発物質のうち
の一方及び／又は他方、

（i i）出発物質の珪素骨格の完全又は不完全変性から誘導される生成物、及び／又は
（i i i）縮合反応、加水分解及び縮合反応及び／又は再分配反応によって製造された所望の多官能性 P O S の珪素骨格の変性から誘導される生成物、
よりなることができる可変重量（一般には、50% よりもずっと少ない）の他の化合物との混合物の形態にあってよいことを意味すると解釈すべきである。

【0012】

より具体的には、本発明の範囲に包含される有機珪素化合物は、次の平均式：

【化13】



(III)

[式中、

（１'）記号 T^1 は $H O_{1/2}$ 及び $R^1 O_{1/2}$ 単位（ここで、 R^1 基は先に規定した如くである）から選択され、

（２'）記号 T^2 は記号 T^1 と同種又は異種であってよく、そして $H O_{1/2}$ 及び $R^1 O_{1/2}$ 単位、及び $(R^2)_3 S i O_{1/2}$ 単位（ここで、 R^1 及び R^2 基は式（１）に関して点（２）及び（１）で先に規定した如くである）から選択され、

（３'）記号 R^2 、X 及び Y は式（１）に関して点（１）、（３）及び（２）で先に規定した如くであり、

（４'）記号 R^{10} は R^2 、X 及び Y の規定に相当する基から選択され、

（５'）記号 m、n、p、q、r、s 及び t はそれぞれ、次の累積条件を満たす整数又は分数を表わし、

■ m 及び t はそれぞれ、常にゼロ以外の数であり、その合計は $2 + s$ に相当し、

10

20

30

40

50

- n は 0 ～ 100 の範囲内であり、
- p は 0 ～ 100 の範囲内であり、
- q は 0 ～ 100 の範囲内であり、
- r は 0 ～ 100 の範囲内であり、
- s は 0 ～ 75 の範囲内であり、
- $n = 0$ のときに、 p は常にゼロ以外の数であり、そして $p = 0$ のときに、 n は常にゼロ以外の数であり、
- 硅素原子の総数を示す $n + p + q + r + s + t$ の合計は 3 ～ 250 の範囲内であり、
- “T” 単位の含量を示す $100s / (n + p + q + r + s + t)$ 比は ≤ 30 そして好ましくは ≤ 20 であり、
- 官能基 Y の含量を示す $100(m + p + r + s [R^{10} = Y \text{ のとき}] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ 比は ≥ 1 であり、そして好ましくは 4 ～ 100 の範囲内であり、
- 官能基 X の含量を示す $100(n + p + s [R^{10} = X \text{ のとき}]) / (n + p + q + r + s + t)$ 比は ≥ 1 であり、そして好ましくは 2 ～ 100 の範囲内である] を有する本質上線状の式 (1) に従った POS の群から選択される多官能性 POS からなるものである。

10

【0013】

使用するのが好ましい有機硅素化合物としては、式 (III) において、

- (1”) 記号 T^1 が点 (1’) で先に記載した如く規定され、
- (2”) 記号 T^2 (記号 T^1 と同じ又は異なるものであってよい) が点 (1’) で先に規定した如き $HO_{1/2}$ 単位及び $R^1O_{1/2}$ 単位から選択され、
- (3”) ●官能基 X が同種又は異種であってよく、そして式 (II/1) 及び (II/2) の基及びそれらの混成基から選択され、ここで
 - 第一に、記号 $Y = -NR^6-$ 、 R^5 は $COOR^7$ 基以外であり、記号 $W = COOR^7$ ($R^7 = H$)、そして
 - 第二に、記号 R^3 、 R^4 、 R^5 ($COOR^7$ 基以外) 及び R^6 は式 (1) に関して点 (3) で先に記載した如く選択され、
- 記号 R^2 及び Y が点 (3’) で先に規定した如くであり、
- (4”) 記号 R^{10} が点 (4’) で先に記載した如く規定され、
- (5”) 記号 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 及び t が次の累積条件を満たし、

30

- $m + t = 2 + s$ 、
 - n は 0 ～ 50 の範囲内であり、
 - p は 0 ～ 20 の範囲内であり、
 - $n = 0$ のとき、 p は少なくとも 1 であり、そして $p = 0$ のとき、 n は少なくとも 1 であり、
 - q は 0 ～ 48 の範囲内であり、
 - r は 0 ～ 10 の範囲内であり、
 - s は 0 ～ 1 の範囲内であり、
 - 硅素原子の総数を示す $n + p + q + r + s$ の合計は 3 ～ 50 の範囲内であり、
 - “T” 単位の含量を示す $100s / (n + p + q + r + s)$ 比は ≤ 10 であり、
 - 官能基 Y の含量 (記号 T^1 、 T^2 及び Y によって表わされる単位によって提供される) を示す $100(m + p + r + s [R^{10} = Y \text{ のとき}] + t) / (n + p + q + r + s)$ 比は 4 ～ 100 そして好ましくは 10 ～ 100 の範囲内であり、
 - 官能基 X の含量を示す $100(n + p + s [R^{10} = X \text{ のとき}]) / (n + p + q + r + s)$ 比は 10 ～ 100 そして好ましくは 20 ～ 100 の範囲内である、
- ことに相当する本質上線状のオリゴマー及び重合体 POS/1 (この場合には、これらは、酸タイプの重合体 POS/1 と略称される) からなるものを挙げることができる。

40

【0014】

また、使用するのが好ましい他の有機硅素化合物としては、式 (III) において、

- (1) 記号 T^1 が点 (1’) で先に記載した如く規定され、

50

(2) 記号 T^2 が記号 T^1 と同じ又は異なってよく、そして点 (1') で先に記載した如き $HO_{1/2}$ 単位及び $R^1O_{1/2}$ 単位から選択され、

(3) ●官能基 X が同じ又は異なってよく、そして式 (1) 及び (1') の基及びそれらの混成基から選択され、ここで、

—第一に、記号 $V = -NR^6-$ 、 R^5 は $COOR^7$ 基以外のものであり、記号 $W = COOR^7$ 、ここで H 以外の R^7 は式 (1) に関して点 (3) で先に規定した如き基であり、そして

—第二に、記号 R^3 、 R^4 、 R^5 ($COOR^7$ 基以外の) 及び R^6 は式 (1) に関して点 (3) で先に記載の如く選択され、

●記号 R^2 及び Y が点 (3') で先に規定した如くであり、

(4) 記号 R^{10} が点 (4') で先に記載の如く規定され、

(5) 記号 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 及び t が次の累積条件を満たし、

■ $m + t = 2 + s$ 、

■ n は 0 ~ 50 の範囲内であり、

■ p は 0 ~ 20 の範囲内であり、

■ $n = 0$ のとき、 p は少なくとも 1 であり、そして $p = 0$ のとき、 n は少なくとも 1 であり、

■ q は 0 ~ 48 の範囲内であり、

■ r は 0 ~ 10 の範囲内であり、

■ s は 0 ~ 1 の範囲内であり、

■ 硅素原子の総数を示す $n + p + q + r + s$ の合計は 3 ~ 50 の範囲内であり、

■ “ T ” 単位の含量を示す $100s / (n + p + q + r + s)$ 比は ≤ 10 であり、

■ 官能基 Y の含量 (記号 T^1 、 T^2 及び Y によって表わされる単位によって提供される) を示す $100(m + p + r + s [R^{10} = Y \text{ のとき}] + t) / (n + p + q + r + s)$ 比は 4 ~ 100 そして好ましくは 10 ~ 100 の範囲内であり、

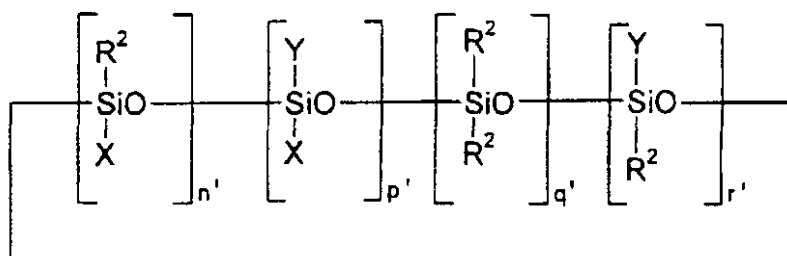
■ 官能基 X の含量を示す $100(n + p + s [R^{10} = X \text{ のとき}]) / (n + p + q + r + s)$ 比は 10 ~ 100 そして好ましくは 20 ~ 100 の範囲内である、

ことに相当する本質上線状のオリゴマー及び重合体 $POS/2$ (この場合には、これらは、エステルタイプの重合体 $POS/2$ と略称される) からなるものを挙げる事ができる。

【0015】

また、本発明の範囲内に包含される有機硅素化合物は、次の平均式：

【化14】



(III')

[式中、

(3') 記号 R^2 、 X 及び Y は式 (1) に関して点 (1)、(3) 及び (2) で先に規定した如くであり、

(5') 記号 n' 、 p' 、 q' 及び r' はそれぞれ、次の累積条件を満たす整数又は分数を表わし、

■ n' は 0 ~ 9 の範囲内であり、

10

20

30

40

50

- p' は 0 ～ 9 の範囲内であり、
- $n' = 0$ のとき、 p' は少なくとも 1 であり、
- $p' = 0$ のとき、 n' は少なくとも 1 でありそして r' も少なくとも 1 であり、
- q' は 0 ～ 9 の範囲内であり、
- r' は 0 ～ 2 の範囲内であり、
- $n' + p' + q' + r'$ の合計は 3 ～ 10 の範囲内であり、
- 官能基 Y の含量を示す $100(p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ 比は 4 ～ 100 の範囲内であり、
- 官能基 X の含量を示す $100(n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ 比は 10 ～ 100 の範囲内である」を有する環状の式 (1) に従った P O S の群から選択される多官能性 P O S からなるものである。

10

【0016】

これらの環状多官能性 P O S は、式 (I I I) の本質上線状の多官能性 P O S との混合物として得ることができることを理解されたい。

【0017】

本発明の第二課題

本発明の第二課題は、先に記載した式 (I)、(I I) 及び (I I I') に従った多官能性 P O S からなる本発明の有機硅素化合物を製造することができる方法に関する。

【0018】

これらの方法は、具体的には、

20

- 随意としてのジハロシラン又はジアルコキシシランの存在下での官能基 X を有するジハロシラン又はジアルコキシシランの加水分解縮合反応、
 - 官能基 X 及び少なくとも 2 個の官能基 Y を有するオルガノシランと α , ω -ジヒドロキシ線状 P O S との間の縮合反応、
 - 官能基 X 及び少なくとも 2 個の官能基 Y 及び $\diagup$ 又はハロを有するオルガノシランと鎖中に随意としての 1 個以上の官能基 Y を有するオルガノシクロシロキサンとの間の再分配平衡反応、
 - 少なくとも 1 個の官能基 Y を有し、そして硅素原子に結合された少なくとも 1 個の単位で、特に - (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレン-OH、- (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレン-NR⁶H 又は - (線状又は分岐状 $C_2 \sim C_6$) アルキレン-COOH
 - 式 (I I / 1) 及び $\diagup$ 又は (I I / 2) において記号 W が COOH 基を表わす場合に少なくとも 1 個の官能基 X 及び少なくとも 1 個の官能基 Y を有する線状又は環状前駆物質 P O S のエステル化反応、
- を包含する。

30

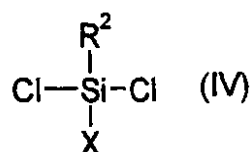
【0019】

より具体的に言えば、式 (I)、(I I) 及び (I I I') に従った多官能性 P O S からなる本発明の有機硅素化合物は、例えば、

(a) 水性媒体中において、式：

40

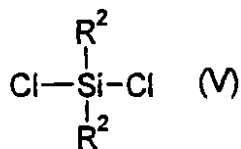
【化 15】



[式中、記号 R^2 及び X は、先に記載した規定を有する] のオルガノシランを加水分解し、随意として式：

【化 16】

50



の有機シランの存在下に操作する、
ことよりなる方法によって製造される。

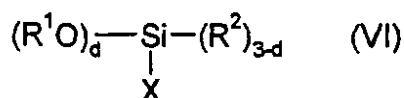
【0020】

10

かかる方法は、式 (I I I) において記号 T^1 及び T^2 がそれぞれ $\text{HO}_{1/2}$ 単位を表わしそして第一に、 $p = r = s = 0$ 、第二に q がゼロ [シラン (I V) がシラン (V) の不在下に加水分解されるとき] か又はゼロ以外の数 (シラン (I V) がシラン (V) の不在下に加水分解されるとき) のどちらかであるところの多官能性 P O S からなる有機硅素化合物を製造するのに好適である。この方法を実施するための実用的な方法の更なる詳細に関しては、F R - A - 2 5 1 4 0 1 3 の内容を参照されたい。これは、

(b) 随意として例えばカルボン酸錫を基剤とする触媒の存在下に、式：

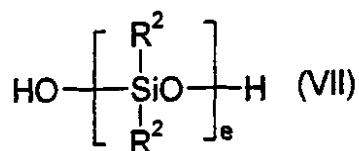
【化 1 7】



20

[式中、記号 R^1 、 R^2 及び X は先に規定した如くであり、そして d は 2 及び 3 から選択される数である] の有機シランを、式：

【化 1 8】



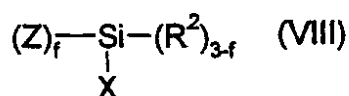
30

[式中、記号 R^2 は先に規定した如くであり、そして e は 2 ~ 5 0 の範囲内の整数又は分数である] の P O S と縮合させることよりなる。かかる方法は、式 (I I I) において記号 T^1 及び T^2 が $\text{HO}_{1/2}$ 単位と $\text{R}^1\text{O}_{1/2}$ 単位との混成単位にあり、そして記号 p 、 r 及び s は $d = 3$ のときにゼロ以外であってよく、これに対して、 d の値に関係なく、 q はゼロ以外であるような多官能性 P O S からなる化合物を製造するのに好適である。この方法を実施するための実用的な方法の更なる詳細に関しては、U S - A - 3 7 5 5 3 5 1 の内容を参照されたい。これは、

(c) 好適な触媒及び水の存在下に、一方における、式：

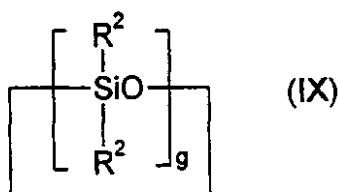
【化 1 9】

40



[式中、記号 R^2 及び X は先に記載した如くであり、記号 Z はヒドロキシル、 R^1O 及びハロ基 (例えば、塩素の如き) から選択され、そして f は 2 及び 3 から選択される数である] のオルガノシランと、他方における、式：

【化 2 0】



〔式中、記号 R^2 は先に記載した如くであり、そして g は 3 ～ 8 の範囲内の数である〕のオルガノシクロシロキサンと、随意成分としての式 (VII) のジヒドロキシPOSとの間で再分配平衡反応を実施すること、

よりなる。かかる方法は、式 (III) において記号 T^1 及び T^2 が $\text{HO}_{1/2}$ 単位を表わしそして記号 q がゼロ以外であるようなPOSからなる更なる有機硅素化合物を製造するのに好適である。

【0021】

本発明に関連して目標とするのが好ましい有機硅素化合物は、酸タイプの重合体POS/1からなるもの及びエステルタイプの重合体POS/2からなるものである。

【0022】

酸タイプの重合体POS/1からなる有機硅素化合物を製造するのに使用することができる1つの有益な操作は、

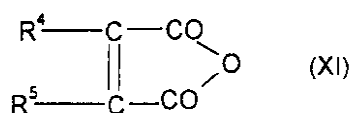
・一方における、重合体POS/1の規定に関して先に記載したと同じ式 (III) を有するが、しかし記号 X が式： $-\text{R}^3-\text{NR}^6\text{H}$ のアミノ官能基であり、ここで記号 R^3 及び R^6 は式 (I) に関して点 (3) で先に記載した如くであるような本質上線状のアミノPOS (該アミノPOSは、以下では簡単化した式：



によって略して表わされている) と、

・他方における、式：

【化21】

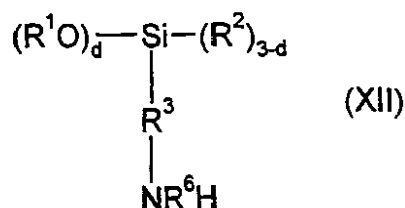


〔式中、記号 R^4 及び R^5 は、式 (I) に関して点 (3) で先に規定した如くである〕の無水マレイン酸又はその誘導体と、の間でカップリング反応を実施することよりなる方法 (d) に相当する。

【0023】

式 (X) のアミノPOSは、それ自体知られた態様で、例えば、一方における、式：

【化22】



〔式中、記号 R^1 、 R^2 、 d 、 R^3 及び R^6 は式 (VI) 及び (X) に関して先に規定した如くである〕のアミノ官能基を有するアルコキシシランの加水分解から生じるPOSと、他方における式 (VII) の α 、 ω -ジヒドロキシPOSとの間で再分配平衡反応を実施することによって製造することができる。

【0024】

アミノPOS (X) と無水マレイン酸 (XI) との間のカップリング反応を実施するため

の実用的な方法に関しても、これは、溶剤又は溶剤の混液の存在下に室温（23℃）～80℃の範囲内の温度で通常実施されるそれ自体知られた反応である。その更なる詳細については、US-A-3701795の内容を参照することができる。

【0025】

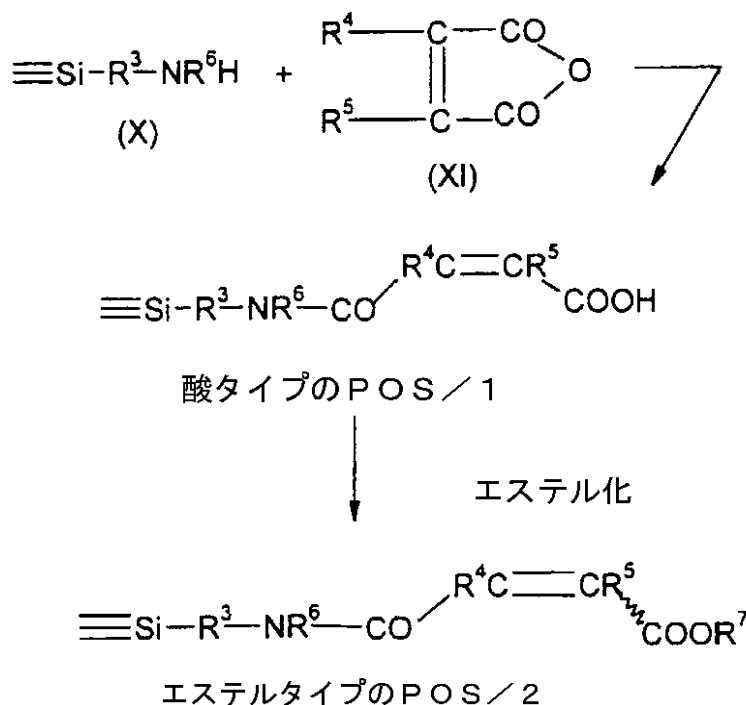
有機硅素化合物の他のカテゴリーを構成するエステルタイプの重合体POS/2からなる有機硅素化合物（これも、本発明に関連して目標とされるのが好ましい）は、以下に記載する有益な操作を適用することによって製造することができる。

【0026】

第一の方法（e）に従えば、エステルタイプの重合体POS/2からなる有機硅素化合物は、次の合成経路：

10

【化23】



20

30

を適用することにより、次の工程、即ち、（e1）アミノPOS（X）と無水マレイン酸（XI）との間のカップリング反応（方法（d）に関して先に説明した如き）、次いで（e2）形成された酸タイプのPOS/1を含む媒体のエステル化反応によるエステルタイプの所望のPOS/2からなる化合物の生成を実施することによる中間体マレインアミド酸POSのエステル化によって製造することができる。

【0027】

工程（e2）を実施するための実用的な方法の更なる詳細に関しては、次の文献の内容を参照することができる。これらの文献は、随意として他の物質で出発してこの工程を実施するのに適用することができる操作について詳細に説明している。

40

（i）カルボン酸のアモニウム塩と式： $(\text{R}^7)_2\text{SO}_4$ の有機サルフェート又は式： R^7I の有機沃化物の如き物質との反応：特に、“Can. J. Chem.”, 65, 1987, pages 2179-2181”及び“Tetrahedron Letters NO. 9, pages 689-692, 1973”

（ii）アミン塩基の存在下におけるカルボン酸の酸クロリドと式： R^7OH のアルコールとの反応：特に、“Heterocycles 39, 2, 1994, pages 767-778”及び“J. Org. Chem.”, 26, 1961, pages 697-700”

（3i）式： $\text{H}-\text{COOR}^7$ のホルメートの如きエステルの存在下におけるエステル交換反応：特に、“Justus Liebigs Ann. Chem.”, 640, 196

50

1, pages 142-144”及び“J. Chem. Soc., 1950, pages 3357-3377”

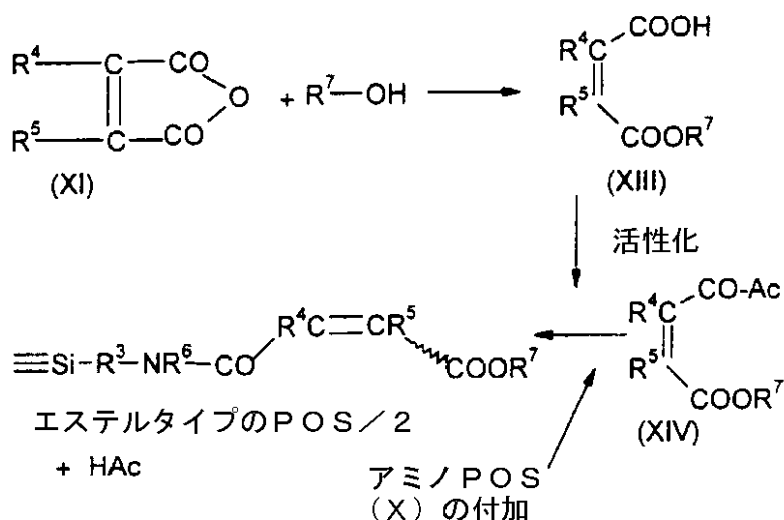
(4i) メチルエステルを容易に製造することができるジアゾメタンとのメチル化反応：特に、“Justus Liebig's Ann. Chem., 488, 1931, pages 211-227”

(5i) 式： R^7-OH のアルコールとの直接エステル化反応：特に、“Org. Syn. Coll., vol. 1, pages 237 and 451, 1941”及び“J. Org. Chem., 52, 1987, page 4689”

【0028】

好ましい合成経路に相当する第二方法（f）に従えば、エステルタイプの重合体POS／2からなる有機硅素化合物は、次の合成経路：

【化24】



20

[式中、誘導体（XIV）の記号Acは活性化用官能基を表わし、そして記号 $R^3 \sim R^7$ は請求項5の点（3）で先に記載した意味を有する]を適用することにより、次の工程、即ち、（f1）アルコール R^7-OH による無水マレイン酸（XI）のアルコールシス、（f2）ペプチド合成の分野に記載される種々の活性化方法を使用して、得られたマレイン酸のモノエステル（XIII）のカルボン酸官能基を活性化することによる活性化エステル誘導体（XIV）の生成、次いで（f3）アミノPOS（X）を該活性化エステル誘導体（XIV）に付加することによるエステルタイプの所望のPOS／2からなる化合物の生成を実施して、アミド官能基を形成しアミノPOS（X）をマレイン酸のモノエステル（XIII）から得られたエステル誘導体（XIV）に付加することによって製造することができる。

30

【0029】

工程（f1）～（f2）を実施するための実用的な方法の更なる詳細に関しては、次の文献の内容を参照することができる。これらの文献は、随意として他の物質で出発して考察中の方法の各工程の実施に適用することができる操作について詳細に説明している。

40

・工程（f1）について、“J., Med. Chem., 1983, 26, pages 174-181”

・工程（f2）及び（f3）について、“John Jones, Amino Acid and Peptide-Synthesis, pages 25-41, Oxford University Press, 1994”

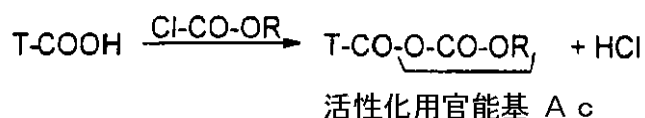
【0030】

マレイン酸モノエステル（XIII）のカルボン酸官能基へのアミン官能基の付加を可能にするために、該カルボン酸官能基は上記の如く活性化されるべきであり、そしてこの活性化は、特に、次の方法、

50

(j) 反応経路：

【化 2 5】

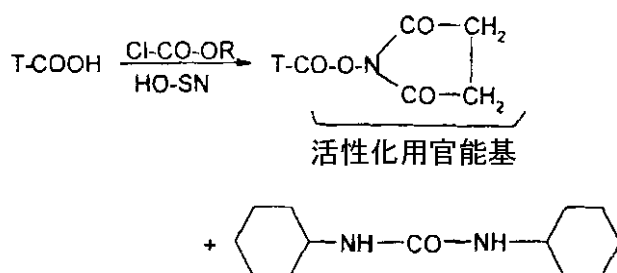


[式中、Tは残基 $-\text{R}^4-\text{C}=\text{C}-\text{R}^5-\text{COOR}^7$ を表わし、そしてRは例えば1～3個の炭素原子を含有する線状アルキル基を表わす]に従ったアルキルクロホルメートとの反応による活性化、

10

(2j) 反応経路：

【化 2 6】

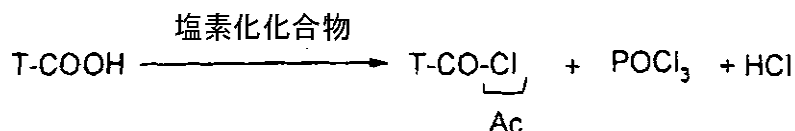


20

に従った好ましくはN-ヒドロキシスクシンイミド (HO-SN) の存在下におけるジシクロヘキシルカルボジイミド (DCCI) との反応による活性化、

(3j) 反応経路：

【化 2 7】



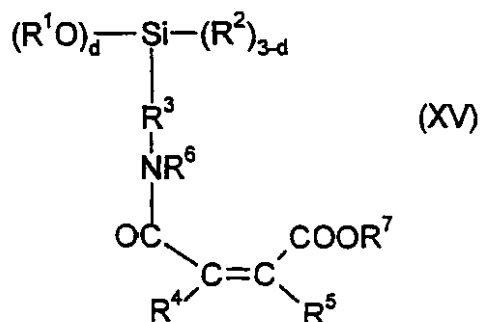
30

に従った、例えば塩化チオニル又は五塩化燐の如き塩素化合物との反応による活性化、を実施することによって行うことができる。活性化法 (j) 及び (2j) が特に好ましい。

【0031】

多官能性POSに基づく化合物を製造するための一般的な方法 (b) 及び (c) に戻ると、それらは、例えば、式：

【化 2 8】



40

[式中、記号 R^1 、 R^2 、d、 R^3 、 R^6 、 R^4 、 R^5 及び R^7 (H以外) は、式 (VI) に関して先にそして式 (I) に関しては点 (3) で規定した如くである] のオルカノシ

50

ランで出発して有益下を実施することができる。

【0032】

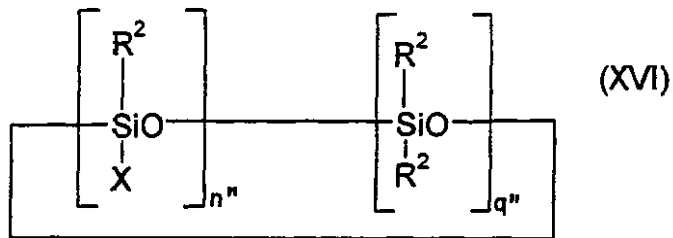
かかるオルガノシランは、先に記載した方法（e1）及び（e2）の各々を適用することによって製造することができるが、その実施に際してはアミノPOS（X）が式（XII）のアミノアルコキシシランで置き換えられる。

【0033】

方法（d）、（e）及び（f）の実施は、多官能性POSの形態、純形態、又は多官能性POSと可変重量（一般には、混合物中で50%よりもずっと低い）の他の化合物との混合物の形態になりうる有機硅素化合物を生成するが、該他の化合物は、例えば、少量の式

10

【化29】



20

〔式中、

+記号 R^2 は式（1）に関して点（1）で先に規定した如くである

+記号 X は式（1）に関して点（3）で先に規定した如くである

+記号 n'' 及び q'' は次の累積条件を満たす整数又は分数である

・ n'' は 1～9 の範囲内である

・ q'' は 1～9 の範囲内である

・ $n'' + q''$ の合計は 3～10 の範囲内である〕の環状単官能性POSよりなることができる。この環状単官能性POSは、所望の多官能性POSのシリコン骨格の変性から誘導される。

【0034】

用途

30

先に記載した式（I）、（III）及び（III'）に従った多官能性POSからなる本発明の有機硅素化合物は、補強用充填剤として白色充填剤特に珪酸質物質を含むイソプレンエラストマー基材天然又は合成ゴムタイプのエラストマー組成物中において白色充填剤－エラストマーカップリング剤として有益下を使用することができ、しかしてこれらの組成物はエラストマー製品の製造用に向けられている。

【0035】

カップリング剤の使用が最も有用であるようなタイプのエラストマー製品は、特に次の制約、即ち、大きな温度変動、及び／又は動的頻度応力における大きな変動、及び／又は大きな静的応力、及び／又は大きな動的曲げ疲労を特に受けやすいものである。このタイプの製品の例としては、コンベヤベルト、動力伝達ベルト、可撓性チューブ、膨張ジョイント、家庭用電化製品のシール、金属外装又はエラストマー内の水圧液体のどちらかを備えたエンジン振動エキストラクターとして働く支持体、ケーブル、ケーブルシース、靴底、及びケーブルカー用ローラーが挙げられる。

40

【0036】

当業者には、白色充填剤粒子の表面とエラストマーとの間に結合を提供すると同時にこの白色充填剤をエラストマートリックス中により容易に分散させる機能を有するカップリング剤（バインダーとしても知られている）を使用することが必要であることが知られている。

【0037】

本件出願人等は、その研究の過程において、

50

・式(I)、(III)及び(III')に従った多官能性POSからなる化合物であって、第一に少なくとも1個のOH基及び／又は少なくとも1個のアルコキシ基を有し、そして第二にマレイン酸から誘導される基及びフマル酸から誘導される基から選択される活性化エチレン性二重結合を含有する少なくとも1個の基を有する化合物よりなる特定のカップリング剤は、

・該特定のカップリング剤がイソプレンエラストマーを基材とするゴム組成物中に使用されると、

・アルコキシシランポリスルフィド、特にTESPT又はビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(これは、シリカ充填加硫物に対して、スコッチからの安全性、使用の容易さ及び補強力の面で最良の妥協点を提供する製品と現在一般的に考えられているが、しかし極めて高価であるという公知の欠点を有する(例えば、US-A-5652310、US-A-5684171及びUS-A-5684172の各特許文献を参照されたい))の使用に付随するものと同等のカップリング性能品質を提供すること、
を見出した。

10

【0038】

エラストマー組成物は、

・少なくとも1種のイソプレンエラストマー、
・白色補強用充填剤、
・先に規定した多官能性POSからなる有機硅素化合物であって、第一に少なくとも1個のOH基及び／又は少なくとも1個のアルコキシ基を有し、そして第二にマレイン酸から誘導される基及びフマル酸から誘導される基から選択される活性化エチレン性二重結合を含有する少なくとも1個の基を有する有機硅素化合物よりなる好適な量のカップリング剤
を含む。

20

【0039】

より具体的に言えば、これらの組成物は、

・100部のイソプレンエラストマー当たり、
・10～150部、好ましくは30～100部そしてより好ましくは30～80部の白色充填剤、
・組成物中に0.5～15部、好ましくは0.8～10部そしてより好ましくは1～8部の多官能性POSを提供する量のカップリング剤又は有機硅素化合物、
を含む(部数は重量基準で与えられる)。

30

【0040】

有益には、上記の一般的な範囲及び好ましい範囲で選択されるカップリング剤の量は、それが白色補強用充填剤の重量に対して1%～20%、好ましくは2%～15%そしてより好ましくは3%～8%に相当するように決定される。

【0041】

以下に、イソプレンエラストマー及び白色補強用充填剤に対する定義を与える。

ゴム組成物に対して使用する用語「イソプレンエラストマー」は、より具体的には、

(1) イソプレン又は2-メチル-1,3-ブタジエンの単独重合によって得られる合成ポリイソプレン、

40

(2) イソプレンと、

・(2.1) 4～22個の炭素原子を含有するイソプレン以外の共役ジエン単量体、例えば、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン(又はクロロプレン)、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン、

・(2.2) 8～20個の炭素原子を含有するビニル芳香族単量体、例えば、スチレン、オルト-、メタ-又はパラ-メチルスチレン、“ビニルトルエン”市販混合物、p-第三ブチルスチレン、メトキシスチレン、クロルスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタリン、

50

・ (2. 3) 3～12個の炭素原子を含有するビニルニトリル単量体、例えば、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル、

・ (2. 4) アクリル酸又はメタクリル酸及び1～12個の炭素原子を含有するアルカノールから誘導されるアルリル酸エステル単量体、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、

・ (2. 5) 上記単量体(2. 1)～(2. 4)の幾つかの混合物、

から選択される1種又はそれ以上のエチレン式不飽和単量体との共重合によって得られる合成ポリイソプレンであって、99重量%～20重量%のイソプレン単位及び1重量%～80重量%のジエン、ビニル芳香族、ビニルニトリル及び／又はアクリル酸エステル単位を含有し、そして例えば、ポリ(イソプレン-ブタジエン)、ポリ(イソプレン-スチレン)及びポリ(イソプレン-ブタジエン-スチレン)よりなるポリイソプレン共重合体からなる合成ポリイソプレン、

(3) 天然ゴム、

(4) イソブテンとイソプレンとの共重合によって得られる共重合体(ブチルゴム)、並びにこれらの共重合体のハロゲン化変種、特に塩素化又は臭素化変種、

(5) 上記エラストマー(1)～(4)の幾つかの混合物、

(6) 主要量(51重量%～99.5重量%そして好ましくは70重量%～99重量%の範囲内)の上記エラストマー(1)又は(3)及び少量(49重量%～0.5重量%そして好ましくは30重量%～1重量%の範囲内)の1種又はそれ以上のイソプレンエラストマー以外のジエンエラストマーを含有する混合物、を意味する。

【0042】

表現「イソプレンエラストマー以外のジエンエラストマー」は、それ自体知られた態様において、点(2. 1)において先に規定した共役ジエン単量体のうちの1種の重合によって得られる、例えば、ポリブタジエン及びポリクロロプレンの如き単独重合体、上記共役ジエン(2. 1)のうちの少なくとも2種の共重合によって又は上記共役ジエン(2. 1)のうちの1種又はそれ以上と1種又はそれ以上の上記不飽和単量体(2. 2)、(2. 3)及び／又は(2. 4)との共重合によって得られる、例えば、ポリ(ブタジエン-スチレン)及びポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)の如き共重合体を意味する。

【0043】

好ましくは、(1) 合成ポリイソプレン単独重合体、(2) ポリ(イソプレン-ブタジエン)、ポリ(イソプレン-スチレン)及びポリ(イソプレン-ブタジエン-スチレン)よりなる合成ポリイソプレン共重合体、(3) 天然ゴム、(4) ブチルゴム、(5) 上記エラストマー(1)～(4)の混合物、(6) 主要量の上記エラストマー(1)又は(3)及び少量のイソプレンエラストマー以外のポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリ(ブタジエン-スチレン)及びポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)よりなるジエンエラストマーを含有する混合物から選択される1種又はそれ以上のイソプレンエラストマーが使用される。

【0044】

より好ましくは、(1) 合成ポリイソプレン単独重合体、(3) 天然ゴム、(5) 上記エラストマー(1)と(3)との混合物、(6) 主要量の上記エラストマー(1)又は(3)及び少量のイソプレンエラストマー以外のポリブタジエン及びポリ(ブタジエン-スチレン)よりなるジエンエラストマーを含有する混合物から選択される1種又はそれ以上のイソプレンエラストマーが使用される。

【0045】

本明細書において、表現「白色補強用充填剤」は、カップリング剤以外のいかなる手段も使用せずにそれ単独で、天然又は合成でありうるゴムタイプのエラストマー組成物を補強することができる“白色”(即ち、無機又は鉱物性)充填剤(“透明”充填剤と称される場合もある)を規定するのに使用される。

10

20

30

40

50

【0046】

白色補強用充填剤はいかなる物理的状态にあってもよく、即ち、該充填剤は粉末、マイクロパール、顆粒又はビーズの形態にあってもよい。好ましくは、白色補強用充填剤は、シリカ、アルミナ又はこれらの2種の物質の混合物よりなる。より好ましくは、白色補強用充填剤はシリカ単独又はアルミナとの混合物よりなる。本発明で使用する事ができるシリカとしては、当業者に知られたBET比表面積 $\leq 450 \text{ m}^2/\text{g}$ の任意の沈降又は熱分解法シリカが好適である。沈降シリカが好ましく、これらは慣用のもの又は高分散性のものであってよい。

【0047】

表現「高分散性シリカ」は、重合体マトリックス中において解凝集して分散する極めて強い能力（これは、薄い切片に対して電子又は光学検鏡法によって観察することができる）を有する任意のシリカを意味する。ここで挙げる事ができる高分散性シリカの非限定的な例としては、 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のCTAB比表面積を有するもの、そして特に特許US-A-5403570、並びに特許出願WO-A-95/09127及びWO-A-95/09128に開示されるものが挙げられるので、必要ならば、それらの技術内容を参照されたい。また、例えば、特許出願EP-A-0735088に開示されるアルミニウム“ドーブド”シリカの如き処理済み沈降シリカも好適である。

【0048】

より好ましくは、特に好適な沈降シリカは、
 ・ $180 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ そして好ましくは $100 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内のCTAB比表面積、
 ・ $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ そして好ましくは $100 \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内のBET比表面積、
 ・ $300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満そして好ましくは $200 \sim 295 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の範囲内のDOP油吸収量、
 ・ $1.0 \sim 1.6$ の範囲内のBET比表面積/CTAB比表面積比、
 を有するものである。

【0049】

言うまでもなく、用語「シリカ」は、異なるシリカのブレンドも意味する。CTAB比表面積は、1987年11月のNFT method 45007に従って測定される。BET比表面積は、1987年11月のNFT standard 45007に相当する“The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)”に記載されるブルナウアー・エメット・テラー法に従って測定される。DOP油吸収量は、NFT standard 30-022 (1953年3月)に従ってフタル酸ジオクチルを使用して測定される。

【0050】

補強用充填剤として有益下で使用されるアルミナは、特許EP-A-0810258に開示されるように、
 ・ $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ そして好ましくは $80 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内のBET比表面積、
 ・ 50 nm よりも大きくないそして好ましくは 200 nm よりも大きくない平均粒度、及び
 ・ 高含量の反応性Al-OH表面官能基、
 を有する高分散性アルミナである。特に挙げられるかかる補強用アルミナの例としては、Baikowski社からの「A125」、「CR125」及び「D65CR」アルミナがあるが、これらに限定されるものではない。

【0051】

必要に応じて、カップリング剤が使用される特定の条件及びゴム組成物の最終用途に依存して、少なくとも1種のカップリング活性剤をゴム組成物に添加するのが有益になる場合

がある。

【0052】

カップリング活性剤を使用するときには、それは、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、アジド化合物、ビス（アゾ）化合物、過酸及び過エステル又はこれらの化合物の2種又はそれ以上の混合物よりなる群から選択されるのが好ましい。1つの特に好ましい具体例に従えば、遊離基開始剤を使用するときには、それは、1，1-ビス（*tert*-ブチル）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサペルオキシド及び1，1'-アゾビス（イソブチロニトリル）及びそれらの混合物から選択される。

【0053】

遊離基開始剤を使用するときには、それは、ゴム組成物中において極めて低い割合で、即ち、エラストマー100部当たり0.05～1部、好ましくは0.05～0.5部そしてより好ましくは0.1～0.3部の範囲内の含量で使用される。

【0054】

言うまでもなく、ゴムタイプの組成物は、エラストマー組成物及びゴム組成物の分野において通常使用される他の補助成分及び添加剤の全部又はいくらかをも含有する。

【0055】

かくして、以下の他の成分及び添加剤の全部又はいくらかを使用することができる。

- ・加硫系として、例えば、
 - －硫黄及び硫黄供与性化合物、例えばチウラム誘導体から選択される加硫剤、
 - －加硫促進剤、例えば、グアニジン誘導体、チアゾール誘導体又はサルフェンアミド誘導体、
 - －加硫活性剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸及びステアリン酸亜鉛、
 が挙げられる。
- ・他の添加剤として、例えば、
 - －カーボンブラックの如き慣用の補強用充填剤（この場合には、使用される白色補強用充填剤は白色補強用充填剤＋カーボンブラックの総重量の50%以上を占める）、
 - －ほとんど又は全く補強を提供しない慣用の白色充填剤、例えば、粘土、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリン、二酸化チタン又はこれらの種の混合物、
 - －酸化防止剤、
 - －抗オゾン剤、例えば、N-フェニル-N'-（1，3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン、
 - －可塑剤及び加工処理助剤、
 が挙げられる。

【0056】

ゴムタイプの組成物の加硫（又は硬化）は、特に硬化温度、使用する加硫系及び考察中の組成物の加硫反応速度に依存して、一般には130℃～200℃の範囲内の温度において例えば5～90分の範囲内の十分な時間の間、公知の態様で実施される。

【0057】

以下の実施例は、本発明を例示するものである。

【0058】

次の実施例は、本発明を例示するものである。

例1

本例は、酸タイプの重合体POS/1からなる本発明に従った有機硅素化合物の製造を例示する。

この化合物は、本明細書において先に記載した方法（d）、即ち、式（X）のアミノPOSをマレインアミド酸無水物と反応させることよりなる方法を実施することによって製造される。

1. 出発アミノPOSの製造

機械的攪拌系及び上昇型凝縮器を備えた2リットルのガラス製反応器に、式： $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$ のγ-アミノプロピルシラン（858.1g、即ち

10

20

30

40

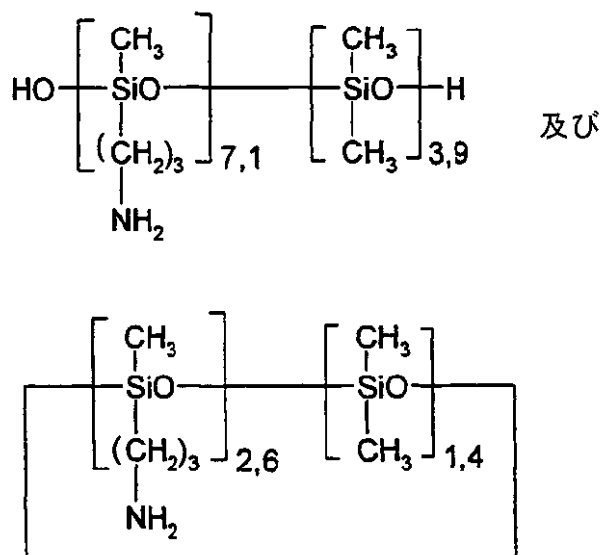
50

、4.484モル)、25℃で50mPa・sの粘度及び12重量%のOH含量を有するα,ω-ジヒドロキシ化ポリジメチルシロキサン油(346.51g)、水(46.92g、即ち、2.608モル)及び硅酸カリウム基剤触媒(0.105g)を導入する。反応媒体を95℃で6時間加熱する。この時間の終りに、反応媒体を室温(23℃)で15時間そのままにし、次いで燐酸及びポリジメチルシロキサンオリゴマーを基材とする0.241gの混合物で90℃において1時間処理して中和する。次いで、得られた反応媒体を180℃において 3×10^2 Paの圧力下に30分間処理してデボラチリゼーションする。

【0059】

アミノPOSにプロトン及び硅素NMR分析を施こした。これらの分析の結果は、次の平均式： 10

【化30】



20

を有する線状(85モル%)及び環状(15モル%)構造体の混合物を示す。かくして得られたアミノPOSは、生成物100g当たり0.5モルのアミン官能基を含有する。 30

【0060】

2. 方法(d)を実施することによる酸タイプの重合体POS/1からなる

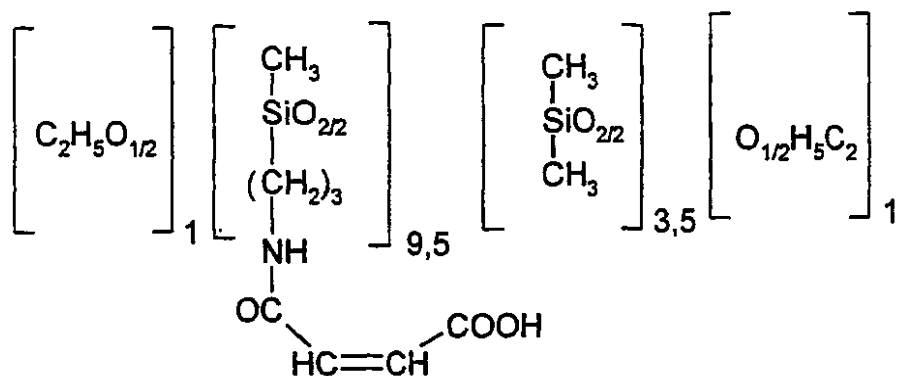
有機硅素化合物の製造

攪拌系及び滴下漏斗を備えた1リットルのガラス製反応器に無水マレイン酸(30.67g、即ち、0.3128モル)を CH_2Cl_2 溶剤(400 cm^3)中に溶解させた溶液を導入し、次いで反応媒体の温度を8℃に下げ、次いでアミノPOS(62.11g)を1時間15分にわたって徐々に添加し、この添加中に反応媒体の温度を8℃に維持する。添加の終了時に、反応媒体を室温(23℃)において15分間そのままにする。次いで、溶剤を30℃を越えない温度で減圧下に処理して除去する。

【0061】

かくして、油が得られるので、これにプロトンNMR及び硅素(^{29}Si)NMR分析を施こした。これらの分析の結果は、方法(d)から得られた反応生成物即ち有機硅素化合物が、平均式： 40

【化31】

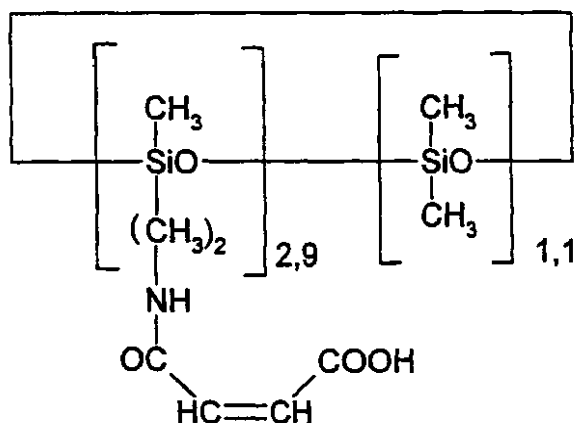


10

の酸タイプの重合体 P O S / 1 を 9 1 . 3 重量 %、及び

● 平均式：

【化 3 2】



20

の環状単官能性 P O S を 8 . 7 重量 %、含有することを示す。

【0 0 6 2】

30

例 2

この例は、エステルタイプの重合体 P O S / 2 からなる本発明に従った有機硅素化合物の製造を例示する。

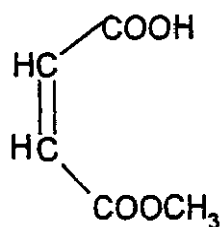
この化合物は、本明細書において先に記載した方法 (f) [及び活性化法 (2 j)] を実施することによって製造される。

1. 無水マレイン酸のアルコリシス

無水マレイン酸 (698.1 g、即ち、7.12 モル) を 2 リットルの 4 口反応器に導入し、次いで 70 °C にした油浴を使用して反応器を加熱することによって溶解させる。無水マレイン酸の全部が一旦溶解した後、滴下漏斗によってメタノール (221.4 g、即ち、6.92 モル) を攪拌しながら導入する。次いで、媒体を 23 °C で 20 時間攪拌し、その後それを 10×10^2 Pa の減圧を 1 時間設定することによってデボラチリゼーションし、そして最後にろ紙を通してろ過する。かくして、下記の式を有するマレイン酸モノメチルエステルが 786.9 g 回収される (86 % の収率)。

40

【化 3 3】



【0063】

2. 活性化法(2j)に従った活性化エステル誘導体の製造

機械的攪拌機及び滴下漏斗を備えた2リットルのガラス製反応器に、N-ヒドロキシスクシンイミド(39.20g、即ち、0.3406モル)、溶剤としてのテトラヒドロフラン(200cm³)及びマレイン酸モノメチルエステル(40.1g、即ち、0.3085モル)を導入する。反応媒体を攪拌し、そしてジシクロヘキシルカルボジイミド(69.3g、即ち、0.3363モル)を室温(23℃)において10分間にわたって徐々に添加する。媒体は、ジシクロヘキシル尿素の沈殿のために不均質になる。

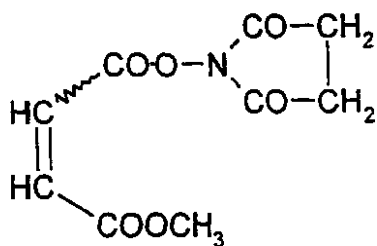
【0064】

50分の反応時間後、反応媒体をブフナー漏斗によってろ過し、そしてそのろ過を35℃を越えない温度での蒸発によって濃縮させる。残留する反応媒体を4℃の温度において15分間そのままにし、次いで10cmのシリカを収容する焼結漏斗によって再びろ過する。得られた第二のろ液を減圧下に完全にデボラチリゼーションして残留溶剤を除去し、そして最後に得られた固体を次いでCH₂Cl₂/エチレン系エーテル混液から再結晶させる。この再結晶からの母液を回収して濃縮し、そして第二の再結晶を実施する。

【0065】

かくして、下記式の活性化エステル誘導体が41g(55%の収率)回収される。

【化34】



【0066】

3. アミノPOSの製造

機械的攪拌機及び上昇型凝縮器を備えた4リットルのガラス製反応器に式：(C₂H₅O)₂CH₃Si(CH₂)₃NH₂のγ-アミノプロピルシラン(1700.3g、即ち、8.9モル)を導入する。水(1442.5g、即ち、80.13モル)を滴下ポンプによって10cm³/hrの速度で加える。反応は添加を通して発熱的であるが、温度は調整されない。3時間の反応後、水/エタノール混液を10×10¹Paの減圧下に先ず40℃で次いで70℃で除去してエタノールを完全に除去し、かくして中間体アミン油を得る。

【0067】

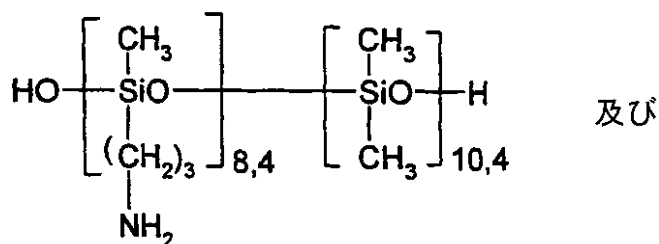
機械的攪拌機及び凝縮器を備えた他の1リットルの反応器、先の工程から得られた中間体アミン油(350.24g)、25℃で50mPa・sの粘度及び12重量%のOH含量を有するα, ω-ジヒドロキシ化ポリジメチルシロキサン(230.92g)、及び硅酸カリウムを基剤とする触媒(0.0416g)を導入する。反応媒体を90℃で6時間加熱する。この時間の終りに、反応媒体を室温(23℃)で15時間そのままにし、次いで燐酸及びポリジメチルシロキサンオリゴマーを基材とする0.0974gの混合物を使

用して90℃で1時間処理して中和する。得られた反応媒体を0.5 μm微孔質フィルターによってろ過する。

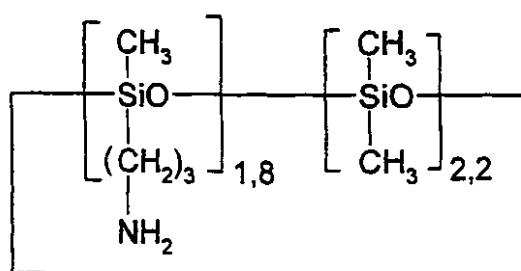
【0068】

得られたアミノPOSにプロトン及び硅素NMR分析を施こした。これらの分析の結果は、下記の平均式：

【化35】



10



20

を有する線状（74モル%）及び環状（26モル%）構造体の混合物を示す。かくして得られたPOSは、生成物100g当たり0.51個のアミン官能基を含有する。

【0069】

4. 活性化エステル誘導体をアミノPOSでカップリングすることによるエステルタイプの重合体POS/2からなる有機硅素化合物の製造

4口反応器に、先の点2で調製した活性化エステル誘導体（39.83g、即ち、0.175モル）を溶剤としての200cm³のCH₂Cl₂と共に導入する。上の点3で調製したアミノPOS（30.82g）を200cm³のCH₂Cl₂中に溶解させ、そしてその溶液を次いで滴下漏斗に導入する。その添加を、氷水浴で予め5℃に冷却した反応媒体に対して1時間にわたって徐々に実施する。

30

【0070】

添加が一旦完了してから、反応媒体を室温（23℃）において15時間反応させる。この時間の終りに、媒体を分離漏斗に移し、次いで水で連続的に4回洗浄する。各相が分離するのを助けるために、飽和NaCl水溶液の添加が必要である。残留する有機相を回収し、MgSO₄で脱水し、次いでろ紙によってろ過し、そして最後に溶剤を減圧下に室温（23℃）で除去する。

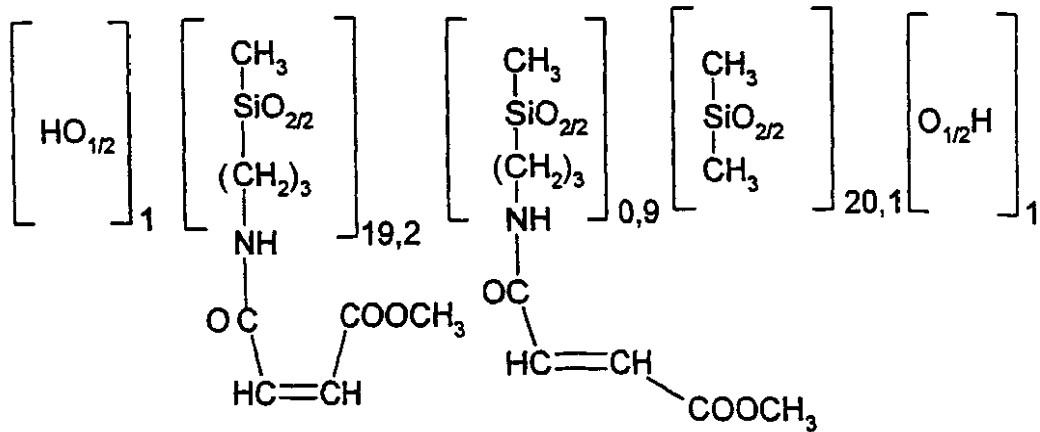
【0071】

かくして油が得られるが、これにプロトンNMR及び硅素（²⁹Si）NMR分析を施こした。これらの分析の結果は、方法（f）の後に得られた反応生成物即ち有機硅素化合物が、

40

● 平均式：

【化36】

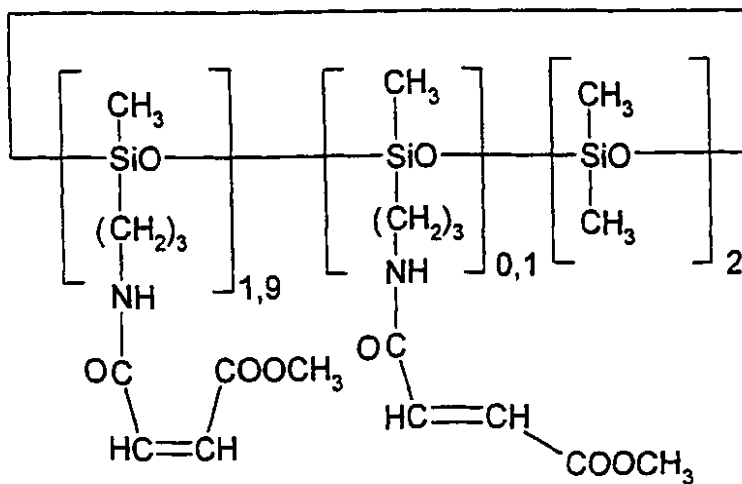


10

のエステルタイプの重合体 P O S / 2 を 9 4 . 8 重量 %、及び

● 平均式：

【化 3 7】



20

の環状単官能性 P O S を 5 . 2 重量 %、含有することを示す。

【0 0 7 2】

例 3 及び 4

これらの例の目的は、第一に少なくとも 1 個のヒドロキシル基及び／又は少なくとも 1 個のアルコキシ基を有し、そして第二にマレイン酸から誘導される基及びフマル酸から誘導される基から選択される活性化エチレン式二重結合を含有する少なくとも 1 個の基を有する先に規定した多官能性 P O S からなる有機硅素化合物のカップリングに関して（白色充填剤－イソプレンエラストマーカップリングに対して）性能品質を示すことである。これらの性能品質は、T E S P T シランを基剤とする慣用カップリングのものと比較される。

40

【0 0 7 3】

靴底処方物を代表する 4－イソプレンエラストマー組成物を比較する。これらの 4 種の組成物は、次の相違点を除いて同じである。

● 組成物 N o . 1（対照 1）：カップリング剤の不在

● 組成物 N o . 2（対照 2）：T E S P T シランを基剤とするカップリング剤（4 p c e）

● 組成物 N o . 3（例 3）：例 1 で調製した酸タイプの重合体 P O S / 1 を組成物中に 4 . 6 6 p c e 提供するカップリング剤又は有機硅素化合物

● 組成物 N o . 4（例 4）：例 2 で調製したエステルタイプの重合体 P O S / 2 を組成物中に 5 . 0 2 p c e 提供するカップリング剤又は有機硅素化合物

50

【0074】

1) イソプレンエラストマー組成物の調製

ブラベンダー密閉式ミキサーにおいて、以下に記載する表 I に重量部数で示す成分を有する組成物を調製する。

【0075】

【表 1】

表 I

組 成		対照 1	対照 2	例 3	例 4
NR ゴム	(1)	85	85	85	85
BR 1220 ゴム	(2)	15	15	15	15
シリカ	(3)	50	50	50	50
酸化亜鉛	(4)	5	5	5	5
ステアリン酸	(5)	2	2	2	2
TESPT シラン	(6)	-	4	-	-
例 1 で調製した酸タイプの 重合体 POS / 1 からなる 有機珪素化合物		-	-	5.1	-
例 2 で調製したエステルタイプ の重合体 POS / 2 からなる有 機珪素化合物		-	-	-	5.3
TBBS	(7)				
DPG	(8)	2	2	2	2
硫黄	(9)	1.4	1.4	1.4	1.4
		1.7	1.7	1.7	1.7

(1) S a f i c - A l c a n 社によって商品名「S M R 5 L」の下に製造販売されるマレーシア産の天然ゴム

(2) シェル社によって製造販売される高含量のシス-1, 4-付加生成物を含むポリブタジエンゴム

(3) R h o d i a - S i l i c e s 社によって製造販売される「Z e o s i l 1 1 6 5 M P」シリカ

(4) 及び (5) 加硫活性剤

(6) D e g u s s a 社によって商品名「S i - 6 9」の下に製造販売されるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

(7) N-第三ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(加硫促進剤)

(8) ジフェニルグアニジン(加硫活性剤)

(9) 加硫剤

【0076】

2) 組成物の調製

ブラベンダー密閉式ミキサーに、下記の時間及び温度において各成分をその順序で導入する。

10

20

30

40

50

時 間	温 度	成 分
0 分	8 0 °C	N R ゴム
1 分	9 0 °C	B R ゴム
2 分	1 0 0 °C	2 / 3 シリカ+カップリング剤
4 分	1 2 0 °C	1 / 3 シリカ+ステアリン酸+酸化亜鉛
5 分	1 4 0 ~ 1 5 0 °C	排 出

【0077】

ミキサーの内容物の排出又は沈降は5分後に行われる。達した温度は約145℃である。得られた混合物を、次いで、ロールミルに導入し、30℃に維持し、そしてT B B S、D P G及び硫黄を導入する。均質化後、最終混合物を厚さ2.5～3mmのシートの形態でカレンダー掛けする。 10

【0078】

3) 組成物のレオロジー特性

測定は、生成品の組成物に対して行われる。「モンサント100S」レオメーターを使用して160℃で30分間実施されるレオロジーテストに関する結果を以下の表I Iに記載する。

このテストによれば、試験組成物を160℃の温度に調整された試験室に入れ、そして試験室に含めた両円錐ローターの低い振幅の振動に対して組成物が対抗した抵抗トルクを測定する。この場合に、組成物は考察中の室を完全に満たす。時間の函数としてのトルクの変動曲線から、次の特性、即ち、考察中の温度において組成物の粘度を反映する最大トルク、加硫系の作用によって課される架橋度を反映する最大トルク及びデルタトルク、完全加硫の90%に相当する加硫状態を得るのに要求される時間T-90（この時間は、最適な加硫と見なされる）、及び考察中の温度（160℃）において最低トルクよりも2点増大を得るのに要求される時間に相当しそしてこの温度において生混合物をいかなる加硫の開始も行わずに使用するのが可能になる時間を反映するスコーチ時間T S-2が決定される。 20

【0079】

得られた結果を表I Iに記載する。

【0080】

【表2】

30

表 I I

モンサント レオロジー	対照 1	対照 2	例 3	例 4
最低トルク	27.1	15.3	12.2	17.4
最高トルク	81.5	108.5	94.7	85.4
デルタトルク	54.4	93.2	82.5	68.1
T S-2 (分)	4	3.6	3.87	3.73
T S-90 (分)	7.4	7.33	7.15	6.8

40

【0081】

4) 加硫物の機械的特性

測定は、160℃で20分間均一に加硫された組成物に対して行われる。 50

測定された特性及び得られた結果を以下の表 I I I に記載する。

【 0 0 8 2 】

【 表 3 】

表 I I I

機械的特性		対照 1	対照 2	例 3	例 4
10% モジュラス	(1)	0.65	0.89	0.88	0.69
100% モジュラス	(1)	1.31	3.54	2.4	1.78
300% モジュラス	(1)	3.7	15.2	9.5	7
破断点伸び	(1)	810	370	530	680
破壊強度	(1)	23.8	19	21.6	24
補強指数：					
300% M/100% M		2.8	4.3	4	3.9
ショア A 硬度	(2)	65	74	69	68
耐摩耗性	(3)	227	113	134	149

10

20

(1) 引張試験は、N F T 標準 4 6 - 0 0 2 の規定に従って H 2 タイプの試験片を使用して実施される。1 0 %、1 0 0 % 及び 3 0 0 % モジュラス、並びに破壊強度は M P a 単位で表わされる。破断点伸びは % 単位で表わされる。

(2) 測定は、A S T M 標準 D 3 2 4 0 の規定に従って行われる。与えられる値は 1 5 秒で測定される。

(3) 測定は、N F T 標準 4 6 - 0 1 2 の規定に従って方法 2 を回転試料ホルダーと共に使用して行われる。測定される値は、摩耗時の物質の損失 (mm³ 単位) である。値が低い程、耐摩耗性が良好である。

【 0 0 8 3 】

30

例 3 及び 4 の組成物は硬化後に、カップリング剤を含有しない対照混合物 (対照 1) で得られるものよりも高い高変形下のモジュラス値 (3 0 0 % M)、補強指数及び耐摩耗性を示すことが分かる。

【 0 0 8 4 】

これらの指数における改善は、当業者には、例 3 及び 4 の組成物中に導入されたカップリング剤の疑いのないカップリング効果による白色充填剤-エラストマーカップリングの有意の向上を例証することが知られている。

【 0 0 8 5 】

また、例 3 及び 4 で使用するカップリング剤は、特性の有益な妥協点をもたらすことも指摘したい。というのは、それらは、

40

- T E S P T (対照 2) で得られる粘度に接近した粘度、
- T E S P T で得られるものに実質上接近した補強指数、
- T E S P T によって与えられるものに実質上接近した優秀な耐摩耗性レベル、を同時に得るのを可能にするからである。

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(18) Numéro de publication internationale
WO 01/96444 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08G 77/26, 77/38, 77/43, 77/58Gérard [FR/FR], 2, avenue des Frères Lumière, F 69008
Lyon (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/TR01/01857(74) Mandataire : TROULLET, Maurice; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon BP 62, F 69192 Saint Fons (FR).

(22) Date de dépôt internationale : 14 juin 2001 (14.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(38) Données relatives à la priorité :
06/07698 16 juin 2000 (16.06.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf l'US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR], 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour l'US seulement) : GUEN-
NOUNI, Nathalie [FR/FR], La Claudière, 5, rue de la Fon-
dation Dorothée Petit, F-69540 Igny (FR); MIGNANI,(84) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régionaux) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI,
MC, NL, PT, SE, TR); brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).

Publiée : — avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NOVEL MULTIFUNCTIONALISED POLYORGANOSILOXANES COMPRISING GROUPS DERIVED FROM
MALEIC ACID AND/OR FUMARIC ACID, AND METHODS FOR PREPARING SAME(54) Titre : NOUVEAUX POLYORGANOSILOXANES MULTIFONCTIONNALISÉS COMPRENANT DES GROUPES DE-
RIVÉS D'ACIDES MALEIQUE ET/OU D'ACIDE FUMARIQUE, ET LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION

(57) Abstract: The invention concerns novel organosilicon compounds comprising a multifunctional polyorganosiloxane (POS) comprising, per molecule, and bound to silicon atoms, at least a hydroxyl radical and/or at least an alkoxy radical and at least a group containing an activated double ethylene bond selected among groups derived from maleic acid (maleic acid, maleic ester, fumaric acid, fumaric ester, fumaric anhydride) and groups derived from fumaric acid (fumaric acid, fumaric ester, fumaric anhydride, fumaric amide). The invention also concerns functionalising methods leading to said POS, consisting in particular: in the case of an acid type POS in carrying out a coupling reaction between an amino POS precursor and maleic anhydride or one of its derivatives; and in the case of an ester type POS, in carrying out an esterification reaction of an acid type POS precursor. The compounds comprising a multifunctional POS as described above are capable of exhibiting interesting properties, for example, as coupling agent (white filler-elastomer) in rubber compositions based on isoprene elastomers) comprising a white filler as reinforcing filler.

(57) Abrégé : La demande de la présente invention est celle de nouveaux composés organosiliciques comprenant un POS multi-
fonctionnel comportant, par molécule, et attachés à des atomes de silicium, d'une part au moins un radical hydroxyle et/ou au moins
un radical alkoxy et d'autre part au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée choisi parmi les groupes
dérivés d'acide maléique (acide maléique, ester maléique, acide fumarique, ester fumarique, anhydride maléique) et les groupes dé-
rivés d'acide fumarique (acide fumarique, ester fumarique, acide fumarique, ester fumarique, anhydride fumarique). La présente
invention concerne encore des procédés de fonctionnalisation permettant de conduire aux POS visés ci-dessus, consistant notamment
: dans le cas d'un POS de type acide à réaliser une réaction de couplage entre un POS précurseur aminé et l'anhydride maléique
ou l'un de ses dérivés; et dans le cas d'un POS de type ester : à réaliser une réaction d'estérification d'un POS précurseur de type
acide. Les composés comprenant un POS multifonctionnel tel que visé ci-dessus, sont aptes à présenter des propriétés intéressantes,
par exemple, comme agent de couplage (charge blanche élastomère) dans les compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s)
isoprène(s) comprenant une charge blanche à titre de charge renforçante.

WO 01/96444 A1

WO 01/96444 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

1

NOUVEAUX POLYORGANOSILOXANES MULTIFONCTIONNALISES COMPRENANT
DES GROUPES DERIVES D'ACIDES MALEIQUE ET/OU D'ACIDE FUMARIQUE, ET
LEURS PROCEDES DE PREPARATION

5 Le domaine de la présente invention est celui de nouveaux composés organosiliciques comprenant un polyorganosiloxane (en abrégé POS) multifonctionnel comportant, par molécule, et attachés à des atomes de silicium, d'une part au moins un radical hydroxyle et/ou au moins un radical alkoyle et d'autre part au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée choisi parmi les groupes dérivés d'acide
10 maléique et les groupes dérivés d'acide fumarique. La présente invention concerne encore des procédés de fonctionnalisation permettant de conduire aux POS visés ci-dessus.

Les composés comprenant un POS multifonctionnel tel que visé ci-dessus, sont aptes à présenter des propriétés intéressantes, par exemple, comme agent de couplage (charge blanche-élastomère) dans les compositions de caoutchouc à base
15 d'élastomère(s) isoprène(s) comprenant une charge blanche à titre de charge renforçante.

Dans le présent mémoire, on entend définir par l'expression :

- "groupes dérivés d'acide maléique" : les groupes ou fonctions consistant dans les
20 restes suivants : l'acide maléique lui-même ; un diester d'acide maléique (ou ester maléique) ; l'acide maléamique ; un ester d'acide maléamique (ou ester maléamique) ; un diamide d'acide maléique (ou amide maléique ou maléamide) ;
- "groupes dérivés d'acide fumarique" : les groupes ou fonctions consistant dans les restes suivants : l'acide fumarique lui-même ; un diester d'acide fumarique (ou ester
25 fumarique) ; l'acide fumaramique ; un ester d'acide fumaramique (ou ester fumaramique) ; un diamide d'acide fumarique (ou amide fumarique ou fumaramide).

Le principe de la multifonctionnalisation de POS est décrit, par exemple, dans le document WO-A-96/16125 au nom de la Demanderesse qui divulgue la préparation de POS multifonctionnels porteurs de motifs fonctionnels $\equiv\text{Si-O-alkyle}$ et de motifs
30 fonctionnels $\equiv\text{Si-W}$ où W est notamment un groupe hydrocarboné en $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$, un groupe alkényle simple, un groupe cycloaliphatique insaturé ou un groupe mercaptoalkyle.

Poursuivant des travaux dans le domaine de la multifonctionnalisation, la Demanderesse a maintenant trouvé, et c'est ce qui constitue le premier objet de

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

2

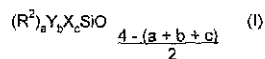
l'invention, de nouveaux POS multifonctionnels porteurs, outre d'au moins un radical hydroxyle et/ou alkoxyle, d'au moins un groupe choisi parmi les groupes dérivés d'acide maléique et les groupes dérivés d'acide fumarique.

Chacun des groupes précités, dérivant d'acide maléique et/ou d'acide fumarique, s'avère être une fonction intéressante dans les processus chimiques au sein desquels interviennent notamment des réactions vis-à-vis d'espèces actives telles que par exemple un radical hydrocarboné $C^\bullet$, un radical mercaptoalkyle $RS^\bullet$, un anion mercaptoalkyle $RS^\ominus$, et des réactions de cycloaddition (ènes" réactions).

La revue de l'art antérieur fait apparaître que les méthodes de synthèse permettant d'accéder aux fonctions dérivant d'acide maléique et/ou d'acide fumarique. Cependant, la Demanderesse a constaté que les méthodes de synthèse habituellement proposées, quand on les applique à la chimie des silicones, peuvent ne pas offrir des rendements de fonctionnalisation satisfaisants dans le cas, qui est fréquent, où les conditions opératoires utilisées viennent modifier de façon importante le squelette silicone et minimiser d'autant, par voie de conséquence, la sélectivité de la méthode de synthèse. Un autre objet de la présente invention est donc de fournir des procédés de préparation de POS porteurs de fonctions dérivant d'acide maléique et/ou d'acide fumarique qui sont aisés à mettre en œuvre et procurent l'avantage indéniable de pouvoir conduire à des POS fonctionnalisés avec des sélectivités et des rendements se situant à un niveau d'excellence non encore atteint jusqu'ici.

PREMIER OBJET DE L'INVENTION

En conséquence, la présente invention, prise dans son premier objet, concerne des composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels contenant des motifs semblables ou différents de formule :



dans laquelle :

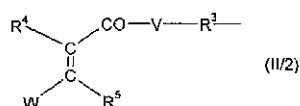
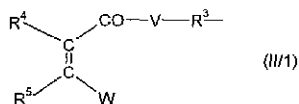
(1) les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; de manière préférée, les symboles R^1 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle ; de manière plus préférée, les symboles R^1 sont des radicaux méthyles ;

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

3

- (2) les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun une fonction hydroxyle ou alkoxyle R¹O ou R¹ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ; de manière préférée, les symboles Y sont choisis parmi un radical hydroxyle et un radical alkoxyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; de manière plus préférée, les symboles Y sont choisis parmi un radical hydroxyle et un radical alkoxyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone (c'est-à-dire méthoxyle, éthoxyle, propoxyle et/ou isopropoxyle) ;
- (3) les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée, choisie parmi les radicaux ayant les formules (II/1), (II/2) suivantes, et leurs mélanges :



15

formules dans lesquelles :

- + le symbole V représente un radical divalent -O- ou -NR⁶- ; de manière préférée, le symbole V est un radical -O- ou -NR⁶- où R⁶ possède la définition préférée indiquée ci-après ; de manière plus préférée, le symbole V est un radical -O- ou -NR⁶- où R⁶ possède la définition plus préférée indiquée ci-après ;
- + le symbole W représente un groupe monovalent COOR⁷ ou un groupe monovalent CONR⁸R⁹ ; de manière préférée, le symbole W est un groupe COOR⁷ ou un groupe CONR⁸R⁹ où les radicaux R⁷, R⁸ et R⁹ possèdent les définitions préférées indiquées ci-après ; de manière plus préférée, le symbole W est un groupe COOR⁷ ou un groupe CONR⁸R⁹ où les radicaux R⁷, R⁸ et R⁹ possèdent les définitions plus préférées indiquées ci-après ;

25

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

4

- + R³ est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R³ pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote), et en particulier par au moins un reste divalent de formule générale $\text{V}_1\text{resteV}_2$ choisi parmi : -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-cyclohexylène (éventuellement substitué par un radical OH)-, -O-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -O-CO-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -CO-NH-, -O-CO-NH-, et -NH-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-CO-NH- ; R³ représente encore un radical aromatique divalent de formule générale $\text{V}_1\text{radicalV}_2$ choisi parmi : -phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-, -phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-, -alkylène(linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)- ; de manière préférée, le symbole R³ représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- ; de manière plus préférée, R³ est un radical -(CH₂)₂- ou -(CH₂)₃- ; avec la précision selon laquelle, dans les définitions de R³ qui précèdent, les restes et radicaux divalents mentionnés quand ils ne sont pas symétriques, peuvent être positionnés avec la valence v1 à gauche et à la valence v2 à droite ou inversement avec la valence v2 à gauche et la valence v1 à droite ;
- + les symboles R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R⁵ pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOR⁷ ; de manière préférée, les symboles R⁴ et R⁵ sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome de chlore, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, R⁵ pouvant représenter en plus un groupe COOR⁷ où le radical R⁷ possède la définition préférée indiquée ci-après ; de manière plus préférée, ces symboles sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical méthyle, R⁵ pouvant représenter en plus un groupe COOR⁷ où le radical R⁷ possède la définition plus préférée indiquée ci-après ;
- + les symboles R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

5

- carbone ou un radical phényle, les symboles R^4 et R^6 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle ; de manière préférée, les symboles R^6 , R^7 , R^8 et R^9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, les symboles R^5 et R^8 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pyrrolidinyle ou pipéridyle ; de manière plus préférée, ces symboles sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical méthyle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pipéridyle ;
- (4) les symboles a, b et c représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires choisis parmi :
- + a : 0, 1, 2 ou 3 ;
 - + b : 0, 1, 2 ou 3 ;
 - + c : 0 ou 1 ;
- + la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ;
- (5) le taux de motifs $R^{10}SiO_{3/2}$ (motifs "T") où R^{10} est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , Y et X, ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de ces motifs pour 100 atomes de silicium, est égal ou inférieur à 30 % et, de préférence, à 20 % ;
- (6) le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 % et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 1 à 100 % ;
- (7) le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 % et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 0,8 à 100 %.
- Compte-tenu des valeurs que peuvent prendre les symboles a, b et c et des précisions données au point (5), on doit comprendre que chaque POS multifonctionnel de formule (I) peuvent présenter soit une structure linéaire soit une structure cyclique, soit un mélange de ces structures, lesquelles structures pouvant présenter en outre une certaine quantité molaire de ramifications (motifs "T").
- Compte-tenu des significations données ci-avant aux expressions "groupes dérivés d'acide maléique" et "groupes dérivés d'acide fumarique", on doit comprendre qu'un POS multifonctionnel conforme à la formule (I) est porteur notamment :
- de fonction(s) X acide maléamique et/ou acide fumaramique, lorsque, dans les formules (II/1) et/ou (II/2), le symbole V = $-NR^6-$ et le symbole W = $COOR^7$ où $R^7 = H$;

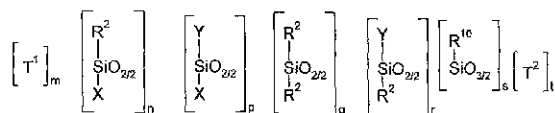
WO 01/96444

PCT/FR01/01857

6

- de fonction(s) X ester maléique et/ou ester fumarique, lorsque, dans les formules (II/1) et/ou (II/2), le symbole V = -O- et le symbole W = COOR⁷ où R⁷ est différent de H ;
 - de fonction(s) X ester maléamique et/ou acide fumaramique, lorsque, dans les formules (II/1) et/ou (II/2), soit le symbole V = -NR⁸- et le symbole W = COOR⁷ ou R⁷ est différent de H, soit le symbole V = -O- et le symbole W = CONR⁸R⁹ ;
 - de fonction(s) X amide maléique et/ou amide fumarique, lorsque, dans les formules (II/1) et/ou (II/2), le symbole V = -NR⁸- et le symbole W = COOR⁸R⁹.
- Il a été écrit ci-avant que l'invention s'intéresse à des composés "qui comprennent des POS multifonctionnels" ; cette expression doit être interprétée comme signifiant chaque composé organosilicique faisant partie de la présente invention peut se présenter sous forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous forme d'un mélange de pareil POS avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister dans :
- (i) l'un et/ou l'autre des réactifs de départ à partir desquels sont préparés les POS multifonctionnels, lorsque le taux de transformation desdits réactifs n'est pas complet ; et/ou
 - (ii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification complète ou incomplète du squelette silicone du (ou des) réactif(s) de départ ; et/ou
 - (iii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité, réalisée par une réaction de condensation, une réaction d'hydrolyse et de condensation et/ou une réaction de redistribution.

Pour être plus précis, sont compris dans la portée de l'invention les composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels, choisis dans la famille des POS conformes à la formule (I), qui sont essentiellement linéaires et possèdent la formule moyenne suivante :



(III)

dans laquelle :

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

7

- (1') les symboles T^1 sont choisis parmi les motifs $HO_{1/2}$ et $R^1O_{1/2}$, où le radical R^1 est tel que défini ci-avant ;
- (2') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi les motifs $HO_{1/2}$, $R^1O_{1/2}$ et le motif $(R^2)_3SiO_{1/2}$, où les radical R^1 et R^2 sont tels que
- 5 (3') les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- (4') les symboles R^{10} sont choisis parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , X et Y ;
- 10 (5') les symboles m , n , p , q , r , s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- m et t sont l'un et l'autre des nombres toujours différents de zéro dont la somme est égale à $2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - 15 ▪ p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75,
 - quand $n = 0$, p est toujours un nombre différent de zéro et quand $p = 0$, n est
 - 20 toujours un nombre différent de zéro,
 - la somme $n + p + q + r + s + t$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 3 à 250,
 - le rapport $100 s / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 30 et, de préférence, à 20,
 - 25 ▪ le rapport $100 (m + p + r + s [quand R^{10} = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions Y est ≥ 1 et, de préférence, va de 4 à 100,
 - le rapport $100 (n + p + s [quand R^{10} = X]) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions X est ≥ 1 et, de préférence, va de 2 à 100.
- Comme composés organosiliciques qui sont préférentiellement utilisés, on peut
- 30 citer ceux comprenant les oligomères et les polymères POS/1 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (II) dans laquelle (on parlere alors, en abrégé, dans ce cas, polymères POS/1 de type acide) :
- (1'') les symboles T^1 sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;
- (2'') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi le
- 35 motif $HO_{1/2}$ et le motif $R^1O_{1/2}$ tel que défini ci-avant au point (1') ;

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

8

- (3'') • les fonctions X_i , identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2) et leurs mélanges, où :
- d'une part le symbole $V = -NR^3$, R^3 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où $R^7 = H$, et
 - d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^6 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3) concernant la formule (I),
- les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant au point (3) ;
- (4'') les symboles R^{10} sont définis comme indiqués ci-avant au point (4') ;
- 10 (5'') les symboles m , n , p , q , r , s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- $m + t = 2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
 - quand $n \neq 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,
 - 15 ▪ q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
 - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
 - la somme $n + p + q + r + s$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de plus de 3 à 50,
 - 20 ▪ le rapport $100 s / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,
 - le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{10} = Y] + t) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles T^1 , T^2 et Y) va de 4 à 100 et mieux de 10 à 100,
 - le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{10} = X]) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100, et mieux de 20 à 100.
- 25 Comme composés organosiliciques qui sont encore préférentiellement visés, on peut citer ceux comprenant les oligomères et les polymères POS/2 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) dans laquelle (on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymères POS/2 de type ester) :
- 30 (1''') les symboles T^1 sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;
- (2''') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi le motif $HO_{1/2}$ et le motif $R^4O_{1/2}$ tel que défini ci-avant au point (1') ;
- (3''') • les fonctions X_i , identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2) et leurs mélanges, où :

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

9

- d'une part le symbole $V = -NR^6$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où R^7 différent de H est un radical tel que défini ci-avant au point (3) concernant la formule (I), et

- d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^8 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3) concernant la formule (I),

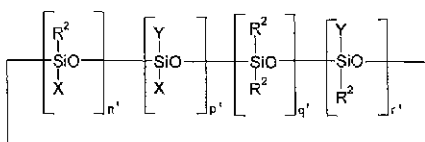
- les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant au point (3) ;

(4ⁱⁱⁱ) les symboles R^{10} sont définis comme indiqué ci-avant point (4') ;

(5ⁱⁱⁱ) les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :

- 10
 - $m + t = 2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
 - quand $n = 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
- 15
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
 - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
 - la somme $n + p + q + r + s$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de plus de 3 à 50,
 - le rapport $100 s / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,
- 20
 - le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{10} = Y] + t) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles T^1 , T^2 et Y) va de 4 à 100 et mieux de 10 à 100,
 - le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{10} = X]) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100, et mieux de 20 à 100.

- 25 Sont compris encore dans la portée de l'invention, les composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels, choisis dans la famille des POS conformes à la formule (I), qui sont cycliques et possèdent la formule moyenne suivante :



(III')

dans laquelle :

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

10

- (3^{me}) les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- (5^{me}) les symboles n' , p' , q' et r' représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- 5 ▪ n' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - p' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - quand $n' = 0$, p' est au moins égal à 1,
 - quand $p' = 0$, n' est au moins égal à 1 et r' est aussi au moins égal à 1,
 - q' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - 10 ▪ r' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 2,
 - la somme $n' + p' + q' + r'$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
 - le rapport $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction Y va de 4 à 100,
 - le rapport $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction X va de 10 à 100.
 - 15 A noter que ces POS multifonctionnels cycliques peuvent être obtenus en mélange avec les POS multifonctionnels essentiellement linéaires de formule (II).

SECOND OBJET DE L'INVENTION

- 20 Le second objet de la présente invention concerne les procédés grâce auxquels les composés organosiliciques selon l'invention, comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (II) et (III) données ci-avant, peuvent être préparés.
- Ces procédés font intervenir notamment :
- une réaction d'hydrolyse et de condensation d'un dihalogénosilane ou d'un
 - 25 dialkoxysilane porteurs d'une fonction X, en présence éventuellement d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane,
 - une réaction de condensation entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un POS linéaire α,ω -dihydroxylé,
 - une réaction de redistribution et d'équilibration entre un organosilane porteur d'une
 - 30 fonction X et d'au moins deux fonctions Y et/ou halogéno, et un organocyclosiloxane pouvant éventuellement porter une ou plusieurs fonctions Y dans la chaîne,
 - une réaction de couplage entre un POS précurseur, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et fonctionnalisé avec au moins un motif attaché à un atome de silicium notamment de type -alkylène (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-OH, -alkylène
 - 35 (linaire ou ramifié en C_2-C_6)-NR⁶H ou -alkylène (linéaire ou ramifié en C_2-C_6)-COOH,

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

11

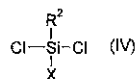
et un composé réactif capable de réagir avec le (ou les) motif(s) précité(s) pour donner naissance à la fonction X souhaitée,

- une réaction d'estérification d'un POS précurseur, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et d'au moins une fonction X de formule (II/1) et/ou (II/2) où le

5 symbole W représente un groupe COOH.

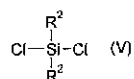
Plus précisément, on prépare les composés organosiliciques comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (II) et (III') par un procédé qui consiste par exemple :

(a) à hydrolyser en milieu aqueux un organosilane de formule :



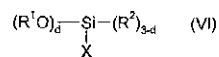
10

où les symboles R^2 et X ont les définitions déjà données ci-avant, en opérant éventuellement en présence d'un organosilane de formule :



- 15 Pareil procédé est bien adapté pour préparer des composés organosiliciques comprenant des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles T^1 et T^2 représentent, l'un et l'autre, le motif $\text{HO}_{1/2}$ et où d'une part $p = r = s = 0$ et d'autre part q est soit égal à zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en absence du silane (V)], soit un nombre différent de zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en présence du silane (V)]. En ce qui concerne la
- 20 manière pratique de mettre en œuvre ce procédé, on se reportera pour plus de détails au contenu de FR-A-2.514.013 ;

(b) à condenser, éventuellement en présence d'un catalyseur à base par exemple d'un carboxylate d'étain, un organosilane de formule :



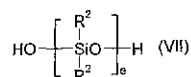
25

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

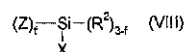
12

dans laquelle les symboles R¹, R² et X sont tels que définis ci-avant et d est un nombre choisi parmi 2 ou 3, avec un POS de formule :

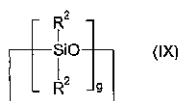


- 5 dans laquelle le symbole R² est tel que défini ci-avant et e est un nombre entier ou fractionnaire allant de 2 à 50. Pareil procédé est bien adapté pour préparer des composés comprenant des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles T¹ et T² résident dans un mélange de motifs HO_{1/2} avec des motifs R¹O_{1/2} et où les symboles p, r et s peuvent être différents de zéro quand d = 3, tandis que, quelle que soit la valeur de d, q est différent de zéro. En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre ce
- 10 procédé, on peut se reporter pour plus de détails au contenu de US-A-3.755.351 ;

(c) à réaliser une réaction de redistribution et équilibration, en présence d'un catalyseur approprié et d'eau, entre d'une part un organosilane de formule :



- 15 dans laquelle le symbole R² et X sont tels que définis ci-avant, le symbole Z est choisi parmi les radicaux hydroxyle, R¹O et halogéno (comme par exemple le chlore) et f est un nombre choisi parmi 2 ou 3, et d'autre part un organocyclosiloxane de formule :



- 20 dans laquelle les symboles R² sont tels que définis ci-avant et g est un nombre allant de 3 à 8, et éventuellement un POS dihydroxylé de formule (VII). Pareil procédé est bien adapté pour préparer encore des composés organosiliciques comprenant des POS de formule (III) où les symboles T¹ et T² représentent les motifs HO_{1/2} et le symbole q est différent de zéro.

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

13

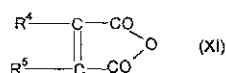
Les composés organosiliciques qui sont préférentiellement visés dans le cadre de l'invention sont ceux comprenant les polymères POS/1 de type acide et ceux comprenant les polymères POS/2 de type ester.

Un mode opératoire avantageux, utilisable pour préparer les composés organosiliciques comprenant les polymères POS/1 de type acide correspond à un procédé (d) consistant à réaliser une réaction de couplage entre :

- d'une part un POS aminé, essentiellement linéaire, possédant la même formule (III) que celle donnée ci-avant à propos de la définition du polymères POS/1, mais dans laquelle le symbole X est maintenant une fonction aminée de formule $-R^3-NR^6H$ où les symboles R^3 et R^6 sont tels que définis ci-avant au point (3) concernant la formule (I) ;
- ledit POS aminé est représenté en abrégé, dans ce qui suit, par la formule simplifiée :



- et d'autre part l'anhydride maléique ou un de ses dérivés de formule :



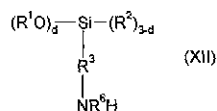
15

dans laquelle les symboles R^4 et R^5 sont tels que définis ci-avant au point (3) concernant la formule (I).

Le POS aminé de formule (X) peut être préparé, de manière connue en soi, en réalisant par exemple une réaction de redistribution et équilibration entre d'une part un POS qui résulte d'une hydrolyse d'un alkoxysilane porteur d'une fonction aminée de

20

formule :



dans laquelle les symboles R^1 , R^2 , d, R^3 et R^6 sont tels que définis ci-avant à propos des formules (VI) et (X), et d'autre part un POS α,ω -dihydroxylé de formule (VII).

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre la réaction de couplage entre le POS aminé (X) et l'anhydride maléique (XI), il s'agit là d'une réaction connue en

25

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

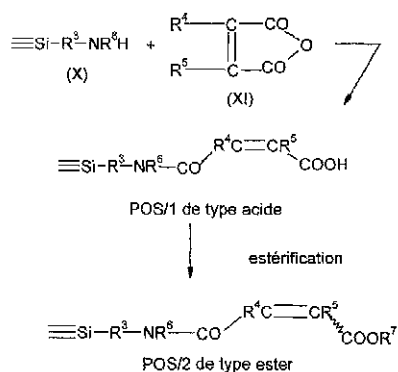
14

soi, habituellement conduite à une température allant de la température ambiante (23°C) à 80°C en opérant en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants. On peut se reporter pour plus de détails au contenu du document US-A-3 701 795.

Les composés organosiliciques comprenant les polymères POS/2 de type ester, qui constituent une autre catégorie de composés organosiliciques qui sont aussi préférentiellement visés dans le cadre de la présente invention, peuvent être préparés en appliquant les modes opératoires avantageux ci-après définis.

Selon un premier procédé (e), les composés organosiliciques comprenant les polymères POS/2 de type ester peuvent être préparés par estérification d'un POS acide maléamique intermédiaire en réalisant les étapes suivantes : (e1) réaction de couplage, comme expliqué ci-avant à propos du procédé (d), entre le POS aminé (X) et l'anhydride maléique (XI), puis (e2) réaction d'estérification du milieu comprenant le POS/1 de type acide formé, pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

15



En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre l'étape (e2), on se reportera pour plus de détails aux contenus des documents suivants qui décrivent, éventuellement au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de cette étape :

(i) réaction du sel d'ammonium de l'acide carboxylique avec un agent comme le sulfate organique de formule $(\text{R}^7)_2\text{SO}_4$ ou l'iodure organique de formule R^7I :

20

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

15

cf. notamment Can. J. Chem., 65, 1987, pages 2179-2181 et Tetrahedron Letters n°9, pages 689-692, 1973 ;

(ii) réaction du chlorure de l'acide carboxylique avec l'alcool de formule R^7OH en présence d'une base aminée : cf. notamment Heterocycles, 39, 2, 1994, pages 767-778 et J. Org. Chem., 26, 1961, pages 697-700 ;

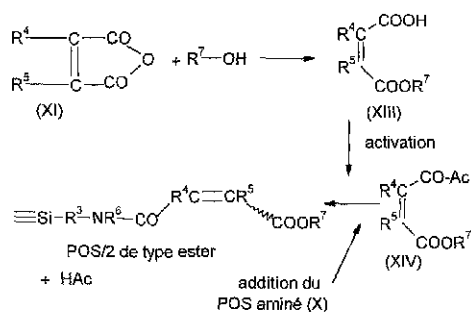
(3i) réaction de transestérification en présence d'un ester tel que le formiate de formule $H-COOR^7$: cf. notamment Justus Liebigs Ann. Chem., 640, 1961, pages 142-144 et J. Chem. Soc., 1950, pages 3375-3377 ;

(4i) réaction de méthylation par le diazométhane qui permet de préparer aisément l'ester méthylique : cf. notamment Justus Liebigs Ann. Chem., 488, 1931, pages 211-227 ;

(5i) réaction d'estérification directe par l'alcool R^7-OH : cf. notamment Org. Syn. Coll., vol 1, pages 237 et 451, 1941 et J. Org. Chem., 52, 1987, page 4689.

Selon un second procédé (f), qui correspond à une voie de synthèse préférée, les composés organosiliciques comprenant les polymères POS/2 de type ester peuvent être préparés par formation d'une fonction amide en additionnant le POS aminé (X) sur un dérivé ester (XIV) obtenu à partir d'un mono-ester de l'acide maléique (XI), en réalisant les étapes les étapes suivantes: (f1) alcoolyse de l'anhydride maléique (XI) par l'alcool R^7-OH , (f2) activation de la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XII) obtenu, en utilisant les diverses méthodes d'activation décrites dans le domaine de la synthèse peptidique, pour conduire au dérivé ester activé (XIV), puis (f3) addition du POS aminé (X) sur ledit dérivé ester activé (XIV) pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

25



WO 01/96444

PCT/FR01/01857

16

où le symbole Ac du dérivé (XIV) représente une fonction activante.

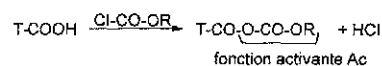
En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre les étapes (f1) à (f3), on se reportera pour plus de détails aux contenus des documents suivants qui décrivent, éventuellement au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la

5 conduite des différentes étapes du procédé considéré :

- pour l'étape (f1) : cf. notamment J. Med. Chem., 1983, 26, pages 174-181 ;
- pour les étapes (f2) et (f3) : cf. John JONES, Amino Acid and Peptide-Synthesis, pages 25-41, Oxford University Press, 1994.

10 Afin de permettre l'addition de la fonction amine sur la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XIII), il convient au préalable de procéder à l'activation de ladite fonction acide carboxylique et cette activation peut se faire en particulier en mettant en œuvre les méthodes suivantes :

(i) activation par réaction avec un alkylchloroformiate, selon le schéma :

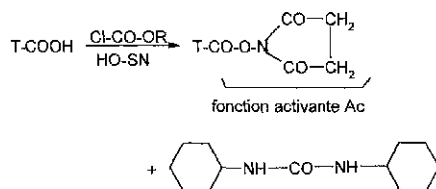


15

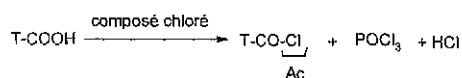
où T représente le reste $-R^4C=CR^5-COOR^7$ et R représente un radical alkyle linéaire ayant par exemple 1 à 3 atomes de carbone ;

20

(2) activation par réaction avec le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) en présence de préférence de N-hydroxysuccinimide (HO-SN), selon le schéma :



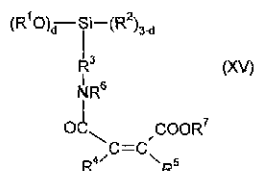
(3j) activation par réaction avec un composé chloré comme par exemple le chlorure de thionyle, le pentachlorure de phosphore, selon le schéma :



5

Les méthodes d'activation (j) et (2j) sont spécialement préférées.

Pour revenir aux procédés généraux (b) et (c) de préparation de composés à base de POS multifonctionnel, ils peuvent être conduits avantageusement en partant par exemple d'un organosilane de formule :



dans laquelle les symboles R^1 , R^2 , d , R^3 , R^6 , R^4 , R^5 et R^7 (différent de H) sont tels que définis ci-avant à propos de la formule (VI) et du point (3) concernant la formule (I).

Pareils organosilanes sont des produits qui peuvent être préparés en appliquant l'un ou l'autre des procédés (e1) et (e2) décrits ci-avant, dans la conduite desquels on remplacera le POS aminé (X) par l'alkoxysilane aminé de formule (XII).

La réalisation des procédés (d), (e) et (f) conduit à l'obtention d'un composé organosilicique qui peut se présenter sous la forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous la forme d'un mélange d'un POS multifonctionnel avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister par exemple dans une petite quantité du POS monofonctionnel cyclique de formule :

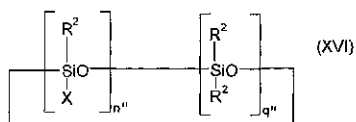
15

20

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

18



dans laquelle :

- + les symboles R^2 sont tels que définis ci-avant au point (1) concernant la formule (I),
 - + les symboles X sont tels que définis ci-avant aux points (3) concernant la formule (I),
 - + les symboles n'' et q'' sont des nombres entiers ou fractionnaires répondant aux conditions cumulatives suivantes :
 - n'' se situe dans l'intervalle allant de 1 à 9,
 - q'' se situe dans l'intervalle allant de 1 à 9,
 - la somme $n'' + q''$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
- ledit POS monofonctionnel cyclique étant issu d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité.

15 APPLICATION

Les composés organosiliciques selon l'invention, comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (II) et (III) données ci-avant, peuvent être utilisés avantageusement comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturel(s) ou synthétique(s), à base d'élastomère(s) isoprénique(s), comprenant une charge blanche, notamment une matière siliceuse, à titre de charge renforçante, compositions qui sont destinées à la fabrication d'articles ou élastomère(s).

Les types d'articles en élastomère(s), où l'emploi d'un agent de couplage est le plus utile, sont ceux sujets notamment aux contraintes suivantes : des variations de températures et/ou des variations de sollicitation de fréquence importante en régime dynamique ; et/ou une contrainte statique importante ; et/ou une fatigue en flexion importante en régime dynamique. Des types d'articles sont par exemple : des bandes de convoyeur, des courroies de transmission de puissance, des tuyaux flexibles, des joints de dilatation, des joints d'appareils électroménagers, des supports jouant le rôle d'extracteurs de vibrations de moteurs soit avec des armatures métalliques, soit avec un

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

19

fluide hydraulique à l'intérieur de l'élastomère, des câbles, des gaines de câbles, des semelles de chaussures et des gaiets pour téléphériques.

Il est connu de l'homme de l'art qu'il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge blanche et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de la matrice élastomérique.

La Demanderesse a découvert lors de ses recherches que :

- des agents de couplage spécifiques consistant dans un composé comprenant un POS multifonctionnel conforme aux formules (I), (II) et (II'), porteur d'une part d'au moins un radical OH et/ou d'au moins un radical alkoxy et d'autre part d'au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée choisi parmi les groupes dérivés d'acide maléique et les groupes dérivés d'acide fumarique,
- offrent des performances de couplage qui sont proches de celles liées à l'utilisation des alcoxysilanes polysulfurés, notamment le TESPT ou tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle qui est généralement considéré aujourd'hui comme le produit apportant, pour des vulcanisats chargés à la silice, le meilleur compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de mise en œuvre et de pouvoir renforçant, mais dont l'inconvénient connu est d'être fort onéreux (voir par exemple brevets US-A-5 652 310, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172),
- lorsque lesdits agents de couplage spécifiques sont utilisés dans des compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprénique(s).

Les compositions d'élastomère(s) comprennent :

- au moins un élastomère isoprénique,
- une charge blanche renforçante, et
- une quantité adéquate d'agent de couplage consistant dans le composé organosilicique comprenant le POS multifonctionnel qui a été défini ci-avant, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical alkoxy et d'autre part d'au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée choisi parmi les groupes dérivés d'acide maléique et les groupes dérivés d'acide fumarique.

Plus précisément, ces compositions comprennent (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s),
- de 10 à 150 parties de charge blanche, de préférence de 30 à 100 parties et plus préférentiellement de 30 à 80 parties,

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

20

- une quantité d'agent de couplage ou de composé organosilicique qui apporte dans la composition de 0,5 à 15 parties de POS multifonctionnel, de préférence de 0,8 à 10 parties et plus préférentiellement de 1 à 8 parties.

De manière avantageuse, la quantité d'agent de couplage, choisie dans les zones
 5 générale et préférentielles précitées, est déterminée de manière à ce qu'elle représente de 1 % à 20 %, de préférence de 2 à 15 %, plus préférentiellement de 3 à 8 %, par rapport au poids de la charge blanche renforçante.

Nous allons revenir dans ce qui suit sur les définitions, tour à tour, des élastomères isopréniques, et de la charge blanche renforçante.

10 Par élastomères isopréniques qui sont mis en œuvre pour les compositions de caoutchouc, on entend plus précisément :

(1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;

15 (2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

- (2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple le butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3 (ou chloroprène), le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;

20 - (2.2) les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;

25 - (2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;

-(2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

30 - (2.5) un mélange de plusieurs des monomères précités (2.1) à (2.4) entre eux ;
 les polyisoprènes copolymères contenant entre 99 % et 20 % en poids d'unités isopréniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités diéniques, vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques, et consistant par exemple dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;

- (3) le caoutchouc naturel ;
- (4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ces copolymères ;
- 5 (5) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (4) entre eux ;
- (6) un mélange contenant une quantité majoritaire (allant de 51 % à 99,5 % et, de préférence, de 70 % à 99 % en poids) d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire (allant de 49 % à 0,5 % et, de préférence, de 30 % à 1 % en poids) d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.
- 10 Par élastomère diénique autre qu'isoprénique, on entend de manière connue en soi : les homopolymères obtenus par polymérisation d'un des monomères diènes conjugués définis ci-avant au point (2.1), comme par exemple le polybutadiène et le polychloroprène ; les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités (2.1) entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des
- 15 diènes conjugués précités (2.1) avec un ou plusieurs monomères insaturés précités (2.2), (2.3) et/ou (2.4), comme par exemple le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).
- A titre préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomères isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (2) les polyisoprènes de
- 20 synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ; (3) le caoutchouc naturel ; (4) le caoutchouc butyle ; (5) un mélange des élastomères précités (1) à (4) entre eux ; (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le
- 25 polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).
- A titre plus préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomères isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (3) le caoutchouc naturel ; (5) un mélange des élastomères précités (1) et (3) ; (6) un mélange contenant
- 30 une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène et le poly(butadiène-styrène).
- Dans le présent mémoire, on entend définir par l'expression "charge blanche renforçante", une charge "blanche" (c'est-à-dire inorganique ou minérale), parfois appelée
- 35 charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage, une composition d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturels(s) ou synthétique(s).

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

22

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de micro perles, de granulés ou de billes.

De manière préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, 5 l'alumine ou un mélange de ces deux espèces.

De manière plus préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

A titre de silice susceptible d'être mise en œuvre conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées connues de l'homme de l'art présentant une surface 10 spécifique BET $\leq$ à 450 m²/g. On préfère les silices de précipitation, celles-ci pouvant être classiques ou hautement dispersibles.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples 15 non limitatifs de silices hautement dispersibles on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m²/g et particulièrement celles décrites dans le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128 dont le contenu est incorporé ici. Conviennent aussi les silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans 20 la demande de brevet EP-A-0 735 088 dont le contenu est également incorporé ici.

A titre plus préférentiel, conviennent bien les silices de précipitation ayant :

- une surface spécifique CTAB allant de 100 à 240 m²/g, de préférence de 100 à 180 m²/g,
- une surface spécifique BET allant de 100 à 250 m²/g, de préférence de 100 à 25 190 m²/g,
- une prise d'huile DOP inférieure à 300ml/100 g, de préférence allant de 200 à 295 ml/100 g,
- un rapport spécifique BET/surface spécifique CTAB allant de 1,0 à 1,6.

Bien entendu par silice, on entend également des coupages de différentes silices.

30 La surface spécifique CTAB est déterminée selon la méthode NFT 45007 de novembre 1987. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en 35 œuvre le dioctylphthalate.

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

23

A titre d'alumine renforçante, on utilise avantageusement une alumine hautement dispersible ayant :

- une surface spécifique BET allant de 30 à 400 m²/g, de préférence de 80 à 250 m²/g,
 - une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, de préférence au plus égale à 200 nm, et
 - un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH,
- telle que décrite dans le document EP-A-0 810 258.

Comme exemples non limitatifs de pareilles aluminas renforçantes, on citera notamment les aluminas A125, CR125, D65CR de la société BAIKOWSKI.

Il peut être avantageux, au besoin, en fonction des conditions particulières d'utilisation des agents de couplage et de la destination finale des compositions de caoutchouc, d'ajouter dans la composition de caoutchouc au moins un activateur de couplage.

L'activateur de couplage, quand on en utilise un, est choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxydes, les hydropéroxydes, les composés azido, les composés bis(azo), les peracides, les peresters ou un mélange de deux ou de plus de deux de ces composés. Selon un mode particulièrement préférentiel, l'initiateur radicalaire, quand on en utilise un, est choisi parmi le peroxyde de 1,1 bis(t-butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1'-azobis(isobutyronitrile) et leur mélange.

L'initiateur radicalaire, quand on en utilise un, est employé en très faible proportion dans les compositions de caoutchouc, à savoir à un taux allant de 0,05 à 1 partie, de préférence de 0,05 à 0,5 parties, et plus préférentiellement encore de 0,1 à 0,3 parties, pour 100 parties d'élastomère(s).

Bien entendu les compositions de type caoutchouc contiennent en outre tout ou partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement utilisés dans le domaine des compositions d'élastomère(s) et de caoutchouc(s).

Ainsi, on peut mettre en œuvre tout ou partie des autres constituants et additifs suivants :

- s'agissant du système de vulcanisation, on citera par exemple :
 - des agents de vulcanisation choisis parmi le soufre ou des composés donneurs de soufre, comme par exemple des dérivés de thiurame ;
 - des accélérateurs de vulcanisation, comme par exemple des dérivés de guanidine, des dérivés de thiazoles ou des dérivés de sulfénamides ;
 - des activateurs de vulcanisation comme, par exemple l'oxyde de zinc, l'acide stéarique et le stéarate de zinc ;
- s'agissant d'autre(s) additif(s), on citera par exemple :

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

24

- une charge renforçante conventionnelle comme le noir de carbone (dans ce cas, la charge blanche renforçante mise en œuvre constitue plus de 50 % du poids de l'ensemble charge blanche renforçante + noir de carbone) ;
- une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante comme par exemple des argiles, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, le dioxyde de titane ou un mélange de ces espèces ;
- des agents antioxydants ;
- des agents antiozonants, comme par exemple la N-phényl-N'-(diméthyl-1,3 butyl)-p-phénylène-diamine ;
- des agents de plastification et des agents d'aide à la mise en œuvre.

La vulcanisation (ou cuisson) des compositions de type caoutchouc est conduite de manière connue à une température allant généralement de 130°C à 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un composé organosilicique selon l'invention, comprenant un polymère PQS/1 de type acide.

Ce composé est préparé par mise en œuvre du procédé (d) qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire, consistant à faire réagir un POS aminé de formule (X) avec de l'anhydride maléique.

1.- Préparation du POS aminé de départ :

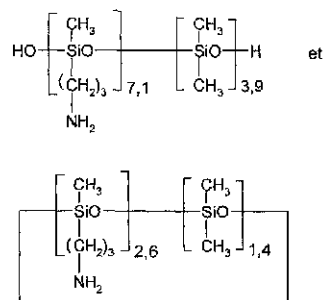
Dans un réacteur en verre de 2 litres, muni d'un système d'agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit du γ -aminopropylsilane de formule $(C_2H_5O)_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$ (858,1 g, soit 4,484 moles), une huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (346,51 g) ayant une viscosité de 50 mPa.s à 25°C et titrant 12 % en poids d'OH, de l'eau (46,92 g, soit 2,608 moles), ainsi que du catalyseur à base de silicate de potassium (0,105 g). Le milieu réactionnel est chauffé à 95°C pendant 6 heures. Au bout de ce temps le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante (23°C), puis il est neutralisé à l'aide de 0,241 g d'un mélange à base d'acide phosphorique et d'oligomères polydiméthylsiloxanes en opérant à 90°C pendant 1 heure. Le milieu réactionnel obtenu est ensuite dévolatilisé en opérant à 180°C et sous une pression réduite de $3 \cdot 10^{-2}$ Pa, pendant 30 minutes.

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

25

Le POS aminé a été soumis à des analyses par RMN du proton et du silicium. Les résultats de ces analyses révèlent un mélange de structures linéaire (85 % molaire) et cyclique (15 % molaire) ayant les formules moyennes suivantes :



5

Le POS aminé ainsi obtenu contient 0,5 mole de fonctions amine pour 100 g de produit.

2.- Préparation du composé organosilicique comprenant un polymère POS/1 de type acide par mise en œuvre du procédé (d) :

10

Dans un réacteur en verre de 1 l, muni d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit une solution d'anhydride maléique (30,67 g, soit 0,3128 mole) dans du CH_2Cl_2 comme solvant (400 cm^3), puis la température du milieu réactionnel est abaissée, à 8°C, et on coule ensuite progressivement, sur une période de 1 heure

15

15 minutes, le POS aminé (62,11 g) en maintenant la température du milieu réactionnel à 8°C pendant la coulée. En fin de coulée, le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante (23°C). Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite en opérant à une température qui n'exède pas 30°C.

On obtient ainsi une huile qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (^{29}Si). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction ou composé organosilicique obtenu à l'issue du procédé (d) renferme :

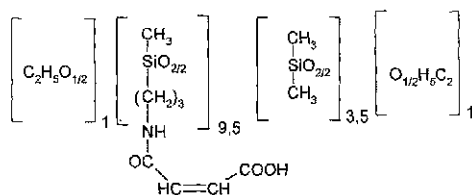
20

- 91,3 % en poids du polymère POS/1 de type acide de formule moyenne :

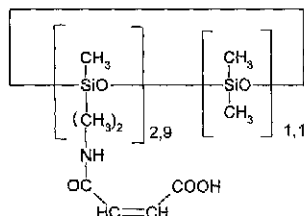
WO 01/96444

PCT/FR01/01857

26



- et 8,7 % en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :



5

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation d'un composé organosilicique selon l'invention, comprenant un polymère POS/2 de type ester.

10 Ce composé est préparé par mise en œuvre du procédé (f) [avec méthode d'activation (2)] qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire.

1.- Alcoololyse de l'anhydride maléique :

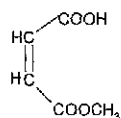
Dans un réacteur tétracol de 2 litres, l'anhydride maléique est introduit (698,1 g, soit 7,12 moles), puis il est fondu par chauffage du réacteur à l'aide d'un bain d'huile porté à 70°C. Une fois la totalité de l'anhydride fondue, on introduit, sous agitation, du méthanol (221,4 g, soit 6,92 moles) via une ampoule de coulée. Le milieu est ensuite laissé sous agitation pendant 20 heures à 23°C, puis il est dévolatilisé en établissant une pression réduite de 10.10²Pa pendant 1 heure, et enfin il est filtré sur papier-filtre. On récupère ainsi 786,9 g de monométhylester de l'acide maléique de formule (rendement de 86 %) :

20

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

27

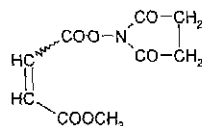


2.- Préparation du dérivé ester activé selon la méthode d'activation (2i) :

Dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'une agitation mécanique et d'une ampoule de coulée, sont introduits : la N-hydroxysuccinimide (39,20 g, soit 0,3406 mole), du tétrahydrofurane comme solvant (200 cm³) et le monométhylester de l'acide maléique (40,1 g, soit 0,3085 mole). Le milieu réactionnel est mis sous agitation, et la coulée de la dicyclohexylcarbodiimide (69,3 g, soit 0,3363 mole) est réalisée progressivement, à température ambiante (23°C), sur une période de 10 minutes. Le milieu devient hétérogène à cause de la précipitation de dicyclohexylurée.

Après une période de réaction de 50 minutes, le milieu réactionnel est filtré sur "büchner" et le filtrat est concentré par évaporation à une température n'excédant pas 35°C. Le milieu réactionnel résiduel est abandonné à une température de 4°C pendant 15 heures, puis il est à nouveau filtré sur un verre fritté contenant 10 cm de silice. Le second filtrat obtenu est complètement dévolatilisé sous pression réduite pour éliminer le solvant restant et le solide finalement obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂ / éther éthylique ; les eaux-mères de cette recristallisation sont récupérées, concentrées et une deuxième recristallisation est réalisée.

On récupère ainsi 41 g (rendement de 55 %) du dérivé ester activé de formule :



20

3.- Préparation du POS aminé :

Dans un réacteur en verre de 4 litres muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit du γ -aminopropylsilane de formule : (C₂H₅O)₂CH₂Si(CH₃)₂NH₂ (1700,3 g, soit 6,9 moles). La coulée de l'eau (1442,5 g, soit 80,13 moles) se fait à l'aide d'une pompe de coulée ayant un débit de 10 cm³ / heure. La réaction est exothermique tout au long de la coulée et la température n'est pas régulée.

25

WO 01/96444

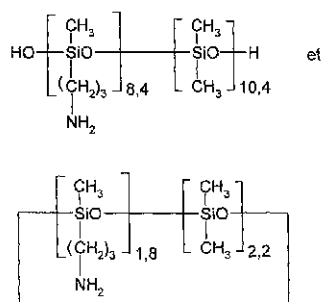
PCT/FR01/01857

28

Au bout de 3 heures de réaction, un mélange eau-éthanol est éliminé sous pression réduite de $10 \cdot 10^1$ Pa, d'abord à 40°C, puis ensuite à 70°C pour éliminer complètement l'éthanol et conduire ainsi à une huile aminée intermédiaire.

- Dans un autre réacteur de 1 litre, muni aussi d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, on introduit 350,24 g de l'huile aminée intermédiaire obtenue à l'issue de l'étape précédente, une huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (230,92 g) ayant une viscosité de 50 mPa.s à 25°C et titrant 12 % en poids d'OH, ainsi que du catalyseur à base de silicate de potassium (0,0416 g). Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C pendant 6 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante (23°C), puis il est neutralisé à l'aide de 0,0974 g d'un mélange à base d'acide phosphorique et d'oligomères polydiméthylsiloxanes, en opérant à 90°C pendant 1 heure. Le milieu réactionnel obtenu est filtré sur un filtre microporeux de 0,5 μ m.

- Le POS aminé obtenu a été soumis à des analyses par RMN du proton et du silicium. Les résultats de ces analyses révèlent un mélange de structures linéaire (74 % molaire) et cyclique (26 % molaire) ayant les formules moyennes suivantes :



Le POS ainsi obtenu contient 0,51 fonction amine pour 100 g de produit.

20

4.- Préparation du composé organosilicique comprenant un polymère POS/2 de type ester par couplage du dérivé ester activé avec le POS aminé :

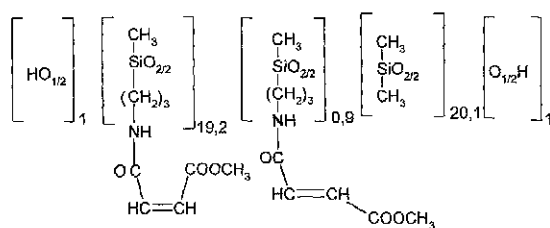
Le dérivé ester activé tel que préparé au point 2 ci-avant (39,83 g, soit 0,175 mole) est introduit dans un réacteur tétracol avec 200 cm³ de CH₂Cl₂ comme solvant. Le POS

aminé tel que préparé au point 3, ci-avant (30,82 g) est solubilisé dans 200 cm³ de CH₂Cl₂, puis la solution est introduite dans une ampoule de coulée. La coulée est réalisée progressivement sur une période d'1 heure, sur un milieu réactionnel qui a été refroidi au préalable à 5°C par un bain d'eau glacée.

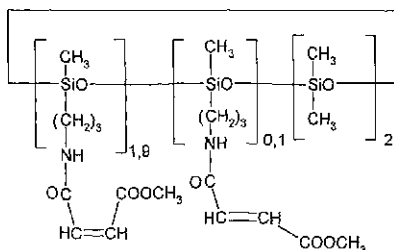
- 5 La coulée terminée, le milieu réactionnel est mis à réagir à température ambiante (23°C) pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu est transvasé dans une ampoule de décantation, puis il est lavé 4 fois de suite avec de l'eau. Le rajout d'une solution aqueuse saturée en NaCl est nécessaire pour aider à la séparation des phases. La phase organique résiduelle est récupérée, séchée sur MgSO₄, puis filtrée sur du papier-filtre et finalement le solvant est éliminé sous pression réduite et à température ambiante (23°C).
- 10

On obtient ainsi une huile qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (²⁹Si). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction ou composé organosilicique obtenu à l'issue du procédé (f) renferme :

- 15 • 94,8 % en poids de polymère POS/2 de type ester de formule moyenne :



- et 5,2 % en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :



EXEMPLES 3 et 4

Ces exemples ont pour but de démontrer les performances de couplage (charge blanche-élastomère isoprénique) d'un composé organosilicique comprenant un POS multifonctionnel qui a été défini ci-avant, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical alkoxyle et d'autre part d'au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée choisi parmi les groupes dérivés d'acide maléique et les groupes dérivés d'acide fumarique. Ces performances sont comparées à celles d'un agent de couplage conventionnel à base d'un silane TESPT.

On compare 4 compositions d'élastomères isopréniques représentatives de formulations de semelles de chaussures. Ces 4 compositions sont identiques aux différences près qui suivent :

- composition n° 1 (témoin 1) : absence d'agent de couplage ;
- composition n° 2 (témoin 2) : agent de couplage à base de silane TESPT (4 pce) ;
- 15 - composition n° 3 (exemple 3) : agent de couplage ou composé organosilicique, apportant dans la composition 4,66 pce du polymère POS/1 de type acide, préparé à l'exemple 1 ;
- composition n° 4 (exemple 4) : agent de couplage ou composé organosilicique, apportant dans la composition 5,02 pce du polymère POS/2 de type ester, préparé à
- 20 l'exemple 2.

1) Constitution des compositions d'élastomères isopréniques :

Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on prépare les compositions suivantes dont la constitution, exprimée en parties en poids, est indiquée dans le tableau I donné ci-après :

Tableau I

Composition		Témoin 1	Témoin 2	Ex. 3	Ex. 4
Caoutchouc NR	(1)	85	85	85	85
Caoutchouc BR 1220	(2)	15	15	15	15
Silice	(3)	50	50	50	50
Oxyde de zinc	(4)	5	5	5	5
Acide stéarique	(5)	2	2	2	2
Silane TESPT	(6)	-	4	-	-
Composé organosilicique comprénant le polymère POS/1 de type acide préparé à l'exemple 1		-	-	5,1	-
Composé organosilicique comprénant le polymère POS/2 de type ester préparé à l'exemple 2		-	-	-	5,3
TBBS	(7)	2	2	2	2
DPG	(8)	1,4	1,4	1,4	1,4
Soufre	(9)	1,7	1,7	1,7	1,7

- (1) Caoutchouc naturel, d'origine Malaisienne, commercialisé par la Société SAFIC-ALCAN sous la référence SMR 5L ;
- (2) Caoutchouc de polybutadiène à haut taux de produits d'addition cis-1,4, commercialisé par la Société SHELL ;
- (3) Silice Zéosil 1165 MP, commercialisé par la Société RHODIA - Silices ;
- (4) et (5) Activateurs de vulcanisation ;
- (6) Tétrasilfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle, commercialisé par la Société DEGUSSA sous la dénomination Si-69 ;
- (7) N-tertiobutyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (accélérateur de vulcanisation) ;
- (8) Diphenyl guanidine (accélérateur de vulcanisation) ;
- (9) Agent de vulcanisation.

15

2) Préparation des compositions :

Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on introduit les divers constituants dans l'ordre, aux temps et aux températures indiqués ci-après :

20

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

32

Temps	Température	Constituants
0 minute	80°C	Caoutchouc NR
1 minute	90°C	Caoutchouc BR
2 minutes	100°C	2/3 silice + agent de couplage
4 minutes	120°C	1/3 silice + acide stéarique + oxyde de zinc
5 minutes	140 à 150°C	vidange

La vidange ou tombée du contenu du mélangeur se fait après 5 minutes. La température atteinte est d'environ 145°C.

- 5 Le mélange obtenu est introduit ensuite sur un mélangeur à cylindres, maintenu à 30°C, et on introduit le TBBS, la DPG et le soufre. Après homogénéisation, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

3) Propriétés rhéologiques des compositions :

- 10 Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau II suivant les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 160°C pendant 30 minutes à l'aide d'un rhéomètre MONSANTO 100 S.

- 15 Selon ce test la composition à tester est placée dans la chambre d'essai réglée à la température de 160°C, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée. A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine : le couple minimum qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ; le couple maximum et le delta-couple qui reflètent le taux de réticulation entraîné par l'action du système de
- 20 vulcanisation ; le temps T-90 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 90 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ; et le temps de grillage TS-2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au dessus du couple minimum à la température considérée (160°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de mettre en
- 25 oeuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Tableau II

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

33

Rheologie MONSANTO	Témoin 1	Témoin 2	Exemple 3	Exemple 4
Couple mini	27,1	15,3	12,2	17,4
Couple maxi	81,5	108,5	94,7	85,4
Delta-couple	54,4	93,2	82,5	68,1
TS-2 (minutes)	4	3,6	3,87	3,73
TS-90 (minutes)	7,4	7,33	7,15	6,8

4) Propriétés mécaniques des vulcanisats :

Les mesures sont réalisées sur les compositions uniformément vulcanisées

5 20 minutes à 180°C.

Les propriétés mesurées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau

III suivant :

Tableau III

10

Propriétés mécaniques		Témoin 1	Témoin 2	Ex. 3	Ex. 4
Module 10 %	(1)	0,65	0,89	0,88	0,69
Module 100 %	(1)	1,31	3,54	2,4	1,78
Module 300 %	(1)	3,7	15,2	9,5	7
Allongement à la rupture	(1)	810	370	530	680
Résistance à la rupture	(1)	23,8	19	21,6	24
Indices de renforcement :					
M 300 % / M 100 %		2,8	4,3	4	3,9
Dureté Shore A	(2)	85	74	69	68
Résistance à l'abrasion	(3)	227	113	134	149

- (1) Les essais de traction sont réalisés conformément aux indications de la norme NF T 46-002 avec des éprouvettes de type H2. Les modules 10 %, 100 %, 300 %, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %.

15

- (2) La mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 3240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

34

(3) La mesure est réalisée selon les indications de la norme NF T 46-012 en utilisant la méthode 2 avec porte éprouvette tournant. La valeur mesurée est la perte de substance (en mm³) à l'abrasion ; plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

5

Nous constatons que, après cuisson, les compositions des exemples 3 et 4 présentent des valeurs de modules sous forte déformation (M 300 %), d'indices de renforcement et de résistance à l'abrasion plus élevées que celles obtenues avec le mélange témoin sans agent de couplage (témoin 1).

10

L'amélioration de ces indicateurs est connue de l'homme de métier comme démontrant une amélioration significative du couplage charge blanche-élastomère due à un incontestable effet couplant des agents de couplage introduits dans les compositions des exemples 3 et 4.

15

Soulignons encore que les agents de couplage utilisés dans les exemples 3 et 4 conduisent à un compromis intéressant de propriétés puisqu'ils permettent d'obtenir tout à la fois :

- des viscosités proches de celles atteintes avec le TESPT (témoin 2),
- un indice de renforcement sensiblement voisin de celui obtenu avec le TESPT,
- un excellent niveau de résistance à l'abrasion sensiblement voisin de celui conféré par le TESPT.

20

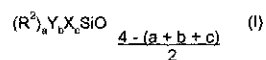
25

30

REVENDICATIONS

1. Nouveaux composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels, caractérisés en ce que lesdits POS multifonctionnels contiennent des motifs semblables ou différents de formule :

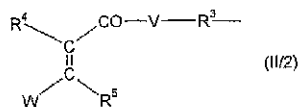
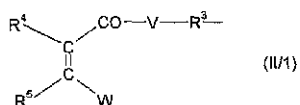
5



dans laquelle :

- (1) les symboles R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 6 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- (2) les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun une fonction hydroxyle ou alkoxyte R^1O où R^1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ;
- (3) les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée, choisie parmi les radicaux ayant les formules (II/1), (II/2) suivantes, et leurs mélanges :

20



formules dans lesquelles :

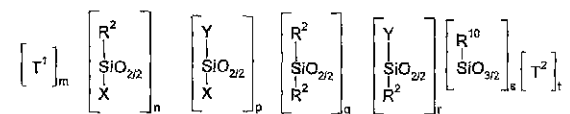
- 25 + le symbole V représente un radical divalent $-O-$ ou $-NR^6-$;

- + le symbole W représente un groupe monovalent COOR⁷ ou un groupe monovalent CONR⁸R⁹ ;
- + R³ est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R³ pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote), et en particulier par au moins un reste divalent de formule générale ^{v1}reste^{v2} choisi parmi : -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-cyclohexylène (éventuellement substitué par un radical OH)-, -O-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -O-CO-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -CO-NH-, -O-CO-NH-, et -NH-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-CO-NH- ; R³ représente encore un radical aromatique divalent de formule générale ^{v1}radical^{v2} choisi parmi : -phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-, -phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-, -alkylène(linéaire ou ramifié en C₂-C₆)- phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C₁-C₆)-, et -alkylène (linéaire ou ramifié en C₂-C₆)-phénylène (ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C₁-C₆)- ; de manière préférée, le symbole R³ représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- ; de manière plus préférée, R³ est un radical -(CH₂)₂- ou -(CH₂)₃- ; avec la précision selon laquelle, dans les définitions de R⁸ qui précèdent, les restes et radicaux divalents mentionnés quand ils ne sont pas symétriques, peuvent être positionnés avec la valence v1 à gauche et à la valence v2 à droite ou inversement avec la valence v2 à gauche et la valence v1 à droite ;
- + les symboles R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, R⁶ pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOR⁷ ;
- + les symboles R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les symboles R⁸ et R⁹ pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle ;

- (4) les symboles a, b et c représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires choisis parmi :
- + a : 0, 1, 2 ou 3 ;
 - + b : 0, 1, 2 ou 3 ;
- 5 + c : 0 ou 1 ;
- + la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ;
- (5) le taux de motifs $R^{10}SiO_{3/2}$ (motifs "T") où R^{10} est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , Y et X, ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de ces motifs pour 100 atomes de silicium, est égal ou inférieur à 30 % ;
- 10 (6) le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 % ;
- (7) le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 %.
2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans la formule (I) :
- 15 (1) les symboles R^2 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle ;
- (2) les symboles Y sont choisis parmi un radical hydroxyle et un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- (3) les fonctions représentées par le symbole X sont choisies parmi les fonctions de
- 20 formules (II/1), (II/2) et leurs mélanges dans lesquelles :
- + le symbole V est un radical $-O-$ ou $-NR^6-$ où R^6 possède la définition préférée indiquée ci-après ;
 - + le symbole W est un groupe $COOR^7$ ou un groupe $CONR^8R^9$ où les radicaux R^7 , R^8 et R^9 possèdent les définitions préférées indiquées ci-après ;
- 25 + le symbole R^3 représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : -
 $(CH_2)_{2-}$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$,
 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$;
- + les symboles R^4 et R^5 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome de chlore, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, R^5 pouvant représenter en plus
- 30 un groupe $COOR^7$ où le radical R^7 possède la définition préférée indiquée ci-après ;
- + les symboles R^6 , R^7 , R^8 et R^9 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, les symboles R^8 et R^9 pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pyrrolidinyle ou pipéridyle ;
- (5) le taux de motifs "T" est égal ou inférieur à 20 % ;
- 35 (6) le taux de fonctions Y se situe dans l'intervalle allant de 1 à 100 % ;
- (7) le taux de fonctions X se situe dans l'intervalle allant de 0,8 à 100 %.

3. Composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils comprennent des POS multifonctionnels choisis parmi :

- les POS qui sont essentiellement linéaires et possèdent la formule moyenne



(III)

5 suivante :

dans laquelle :

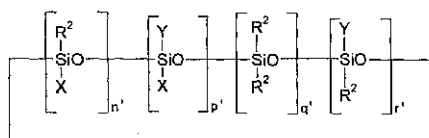
- (1') les symboles T^1 sont choisis parmi les motifs $\text{HO}_{1/2}$ et $\text{R}^1\text{O}_{1/2}$, où le radical R^1 est tel que défini ci-avant ;
- 10 (2') les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi les motifs $\text{HO}_{1/2}$, $\text{R}^1\text{O}_{1/2}$ et le motif $(\text{R}^2)_2\text{SiO}_{1/2}$, où les radical R^1 et R^2 sont tels que définis ci-avant aux points (2) et (1) concernant la formule (I) ;
- (3') les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- 15 (4') les symboles R^{10} sont choisis parmi les radicaux répondant aux définitions de R^2 , X et Y ;
- (5') les symboles m , n , p , q , r , s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
 - m et t sont l'un et l'autre des nombres toujours différents de zéro dont la somme est
 - 20 égale à $2 + s$,
 - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
 - 25 ▪ s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75,
 - quand $n = 0$, p est toujours un nombre différent de zéro et quand $p = 0$, n est toujours un nombre différent de zéro,
 - la somme $n + p + q + r + s + t$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 3 à 250,

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

39

- le rapport $100 s / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 30,
 - le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{10} = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions Y est $\geq$ 1,
 - le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{10} = X]) / (n + p + q + r + s + t)$ donnant le taux de fonctions X est $\geq$ 1 ;
- 5
- les POS qui sont cycliques et possèdent la formule moyenne suivante :



(III')

dans laquelle :

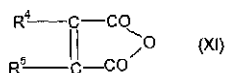
- 10 (3^{me}) les symboles R^2 , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- (5^{me}) les symboles n' , p' , q' et r' représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- n' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - p' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - quand $n' = 0$, p' est au moins égal à 1,
 - quand $p' = 0$, n' est au moins égal à 1 et r' est aussi au moins égal à 1,
 - q' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
 - r' se situe dans l'intervalle allant de 0 à 2,
 - la somme $n' + p' + q' + r'$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
 - le rapport $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction Y va de 4 à 100,
 - le rapport $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ donnant le taux de fonction X va de 10 à 100 ;
- 20
- 25 • et les mélanges des POS de formules (III) et (III').

4. Composés selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'ils comprennent des POS multifonctionnels choisis parmi les oligomères et les polymères POS/1 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (II) dans laquelle :
- (1^o) les symboles T¹ sont définis comme indiqué ci-avant au point (1^o) ;
- 5 (2^o) les symboles T², identiques ou différents des symboles T¹, sont choisis parmi le motif HO_{1/2} et le motif R¹O_{1/2} tel que défini ci-avant au point (1^o) ;
- (3^o) les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2) et leurs mélanges, où :
- 10 - d'une part le symbole V = -NR⁵, R⁵ est différent d'un groupe COOR⁷ et le symbole W = COOR⁷ où R⁷ = H, et
- d'autre part les symboles R³, R⁴, R⁵ (différent d'un groupe COOR⁷) et R⁶ sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3) concernant la formule (I),
- les symboles R² et Y sont tels que définis ci-avant au point (3^o) ;
- 15 (4^o) les symboles R¹⁰ sont définis comme indiqués ci-avant au point (4^o) ;
- (5^o) les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- m + t = 2 + s,
- n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
- p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
- 20 ▪ quand n = 0, p est au moins égale à 1 et quand p = 0, n est au moins égal à 1,
- q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
- s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
- la somme n + p + q + r + s donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe
- 25 dans l'intervalle allant de plus de 3 à 50,
- le rapport 100 s / (n + p + q + r + s) donnant le taux de motifs "T" est ≤ à 10,
- le rapport 100 (m + p + r + s [quand R¹⁰ = Y] + t) / (n + p + q + r + s) donnant le taux de fonctions Y va de 4 à 100,
- le rapport 100 (n + p + s [quand R¹⁰ = X]) / (n + p + q + r + s) donnant le taux de
- 30 fonctions X va de 10 à 100.

5. Composés selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'ils comprennent des POS multifonctionnels choisis parmi les oligomères et les polymères POS/2 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (II) dans laquelle :
- 35 (1^o) les symboles T¹ sont définis comme indiqué ci-avant au point (1^o) ;

- (2^{me}) les symboles T^2 , identiques ou différents des symboles T^1 , sont choisis parmi le motif $HO_{1/2}$ et le motif $R^1O_{1/2}$ tel que défini ci-avant au point (1) ;
- (3^{me}) • les fonctions X_i , identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2) et leurs mélanges, où :
- 5 - d'une part le symbole $V = -NR^5-$, R^5 est différent d'un groupe $COOR^7$ et le symbole $W = COOR^7$ où R^7 différent de H est un radical tel que défini ci-avant au point (3) concernant la formule (I), et
- 10 - d'autre part les symboles R^3 , R^4 , R^5 (différent d'un groupe $COOR^7$) et R^6 sont choisis comme indiqué ci-avant au point (3) concernant la formule (I),
- les symboles R^2 et Y sont tels que définis ci-avant au point (3) ;
- (4^{me}) les symboles R^{10} sont définis comme indiqué ci-avant point (4) ;
- (5^{me}) les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- 15 ▪ $m + t = 2 + s$,
- n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
- p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
- quand $n = 0$, p est au moins égale à 1 et quand $p = 0$, n est au moins égal à 1,
- q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
- 20 ▪ s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
- la somme $n + p + q + r + s$ donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de plus de 3 à 50,
- le rapport $100 s / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de motifs "T" est $\leq$ à 10,
- le rapport $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^{10} = Y] + t) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions Y va de 4 à 100,
- 25 ▪ le rapport $100 (n + p + s \text{ [quand } R^{10} = X]) / (n + p + q + r + s)$ donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100.
6. Procédé de préparation des composés organosiliciques selon l'une quelconque
- 30 des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il fait intervenir notamment :
- une réaction d'hydrolyse et de condensation d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane porteurs d'une fonction X_i en présence éventuellement d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane,
- une réaction de condensation entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au
- 35 moins deux fonctions Y, et un POS linéaire α,ω -dihydroxylé,

7. Procédé de préparation selon la revendication 6, permettant de préparer des
15 composés organosiliciques selon la revendication 4 comprenant les polymères POS/1 de
type acide, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une réaction de couplage entre :
- d'une part un POS aminé, essentiellement linéaire, possédant la même formule (III)
que celle donnée ci-avant à propos de la définition du polymères POS/1, mais dans
laquelle le symbole X est maintenant une fonction aminée de formule $-R^2-NR^4$ où les
20 symboles R^3 et R^4 sont tels que définis au point (3°) de la revendication 4 ; ledit POS
aminé étant représenté par la formule simplifiée :



dans laquelle les symboles R^4 et R^5 sont tels que définis au point (3') de la revendication 4.

- 30 8. Procédé de préparation selon la revendication 6, permettant de préparer des composés organosiliciques selon la revendication 5 comprenant les polymères POS/2 de type ester, caractérisé en ce que lesdits composés sont préparés par estérification d'un POS acide maléamique intermédiaire en réalisant les étapes suivantes : (e1) réaction de couplage entre le POS aminé (X) et l'anhydride maléique (XI), puis (e2) réaction

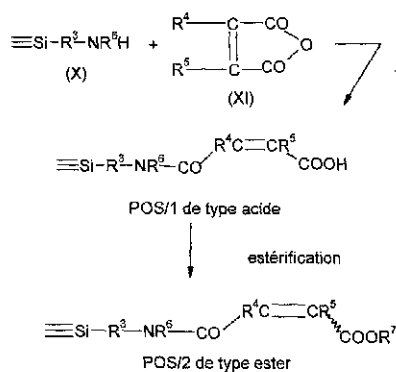
WO 01/96444

PCT/FR01/01857

43

d'estérification du milieu comprenant le POS/1 de type acide formé, pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

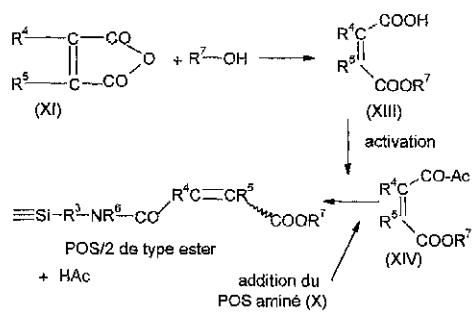
5



où les symboles R^3 à R^7 ont les significations données ci-avant au point (3^{me}) de la revendication 5.

10

9. Procédé de préparation selon la revendication 6, permettant de préparer des composés organosiliciques selon la revendication 5 comprenant les polymères POS/2 de type ester, caractérisés en ce que lesdits composés sont préparés par formation d'une fonction amide en additionnant le POS aminé (X) sur un dérivé ester (XIV) obtenu à partir d'un mono-ester de l'acide maléique (XII), en réalisant les étapes suivantes:
- 15 (f1) alcoololyse de l'anhydride maléique (XI) par l'alcool $\text{R}^7\text{-OH}$, (f2) activation de la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XII) obtenu, en utilisant les diverses méthodes d'activation décrites dans le domaine de la synthèse peptidique, pour conduire au dérivé ester activé (XIV), puis (f3) addition du POS aminé (X) sur ledit dérivé
- 20 ester activé (XIV) pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

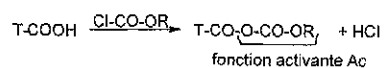


5

où le symbole Ac du dérivé (XIV) représente une fonction activante et où les symboles R^3 à R^7 ont les significations données ci-avant au point (3^{re}) de la revendication 5.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'activation de la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XIII) se fait en mettant en œuvre les méthodes suivantes :

(i) activation par réaction avec un alkylchloroformiate, selon le schéma :



15

où T représente le reste $\text{---R}^4\text{C=CR}^5\text{---COOR}^7$ et R représente un radical alkyle linéaire ayant par exemple 1 à 3 atomes de carbone ;

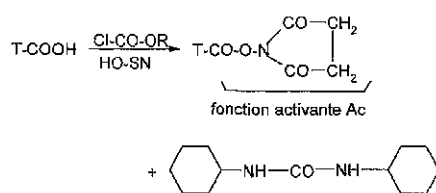
20

WO 01/96444

PCT/FR01/01857

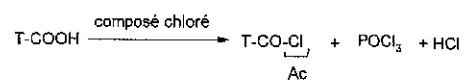
45

(2) activation par réaction avec le dicyclohexylcarbodiimide (DCCl) en présence de N-hydroxysuccinimide (HO-SN), selon le schéma :



5

(3) activation par réaction avec un composé chloré selon le schéma :



10

15

20

25

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		and International Application No. PCT/FR 01/01857
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G77/26 C08G77/38 C08G77/14 C08G77/38		
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) IPC 7 C08G		
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 practical, search terms used) EPD-Internal, MPI Data, PAJ, 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	US 4 075 167 A (TAKAMIZAWA MINORU ET AL) 21 February 1978 (1978-02-21) claims 1-10 column 2, line 45 - line 47	1
A	FR 2 308 126 A (DAIIPPON PRINTING CO LTD) 12 November 1976 (1976-11-12) claim 1	1
X	FR 2 514 013 A (CIBA GEIGY AG) 8 April 1983 (1983-04-08) claims 1,4 page 9; example 1	1
-/-		
☒ Further documents are cited in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special feature (see annex) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but after 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 "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 September 2001		Date of mailing of the international search report 05/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5016 Patentplan 2 NL - 2200 PH Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2000, Tx: 31 051 490 nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Depijper, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.
PCT/FR 01/01857

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 20 843 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 November 1970 (1970-11-12) claims 1,2,4,11,13-17,22,24 page 3, paragraph 4 -page 8, paragraph 2 page 8, paragraph 4 -page 9, paragraph 1	1
X	US 3 576 031 A (EVANS MILTON L ET AL) 20 April 1971 (1971-04-20) claims 1,2 column 2, line 53 -column 3, line 16 column 4; example 2	1
X	PINTEALA M ET AL: "FUNCTIONAL POLYSILOXANES 2. ON THE REACTION OF HYDROXYPROPYL- AND AMINOALKYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANES WITH CYCLIC ANHYDRIDES" POLYMER BULLETIN, DE, SPRINGER VERLAG, HEIDELBERG, vol. 32, no. 2, 1 February 1994 (1994-02-01), pages 173-178, XP000425948 ISSN: 0170-0839 * ARTICLE EN ENTIER *	1
A	LAI Y -C ET AL: "NOVEL SILICONE HYDROGELS BASED ON FUMARATE-CAPPED PREPOLYMERS OF POLYDIMETHYLSILOXANE" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WASHINGTON, DC, US, vol. 76, 1997, pages 38-39, XP000939082 ISSN: 0743-0515 * article en entier *	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of record sheet) (4-ly 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/FR 01/01857

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4075167	A	21-02-1978	JP 51125277 A	01-11-1976
			DE 2557940 A1	01-07-1976
			FR 2295959 A1	23-07-1976
			GB 1479567 A	13-07-1977
FR 2308126	A	12-11-1976	JP 993342 C	15-04-1980
			JP 51120804 A	22-10-1976
			JP 54029126 B	21-09-1979
			DE 2616276 A1	25-11-1976
			FR 2308126 A1	12-11-1976
			GB 1522228 A	23-08-1978
			US 4019904 A	26-04-1977
FR 2514013	A	08-04-1983	CH 649772 A5	14-06-1985
			CA 1192204 A1	20-08-1985
			DE 3235663 A1	21-04-1983
			FR 2514013 A1	08-04-1983
			GB 2109390 A ,B	02-06-1983
			JP 58069229 A	25-04-1983
DE 2020843	A	12-11-1970	DE 2020843 A1	12-11-1970
			FR 2047341 A5	12-03-1971
			US 3558741 A	26-01-1971
			US 3787439 A	22-01-1974
US 3576031	A	20-04-1971	DE 2020842 A1	19-11-1970
			FR 2047342 A5	12-03-1971
			US 3755354 A	28-08-1973

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		De PCT/FR 01/01857
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08G77/26 C08G77/38 C08G77/14 C08G77/38		
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) CIB 7 C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans le mesure où des 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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, 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	US 4 075 167 A (TAKAMIZAWA MINORU ET AL) 21 février 1978 (1978-02-21) revendications 1-10 colonne 2, ligne 45 - ligne 47	1
A	FR 2 308 126 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 12 novembre 1976 (1976-11-12) revendication 1	1
X	FR 2 514 013 A (CIBA GEIGY AG) 8 avril 1983 (1983-04-08) revendications 1,4 page 9, exemple 1	1
	-/-	
☒ Visé la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de fondles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document décrivant l'état de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être pertinent relativement à la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou toute autre manière "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieurement publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et s'appuyant sur l'état de la technique pertinent, mais utile pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent. l'avis non revendiqué ne peut être considéré comme nouveau ou comme indiquant une adresse inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent. l'avis non revendiqué ne peut être considéré comme impléant une nouvelle invention (sauf le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant destinée pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 septembre 2001		Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale 05/10/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale: Office Européen des Brevets, P.B. 6815 Palatinus 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 01 051 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Depijper, R

Formulaire PCT/ISA(2001) (à compléter le 15/01/2002)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Doc. internationale No
 PCT/FR 01/01857

C (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec la ou les indications des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 20 20 843 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 novembre 1970 (1970-11-12) revendications 1,2,4,11,13-17,22,24 page 3, alinéa 4 -page 8, alinéa 2 page 8, alinéa 4 -page 9, alinéa 1	1
X	US 3 576 031 A (EVANS MILTON L ET AL) 20 avril 1971 (1971-04-20) revendications 1,2 colonne 2, ligne 53 -colonne 3, ligne 16 colonne 4; exemple 2	1
X	PINTEALA M ET AL: "FUNCTIONAL POLYSILOXANES 2. ON THE REACTION OF HYDROXYPROPYL- AND AMINOALKYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANES WITH CYCLIC ANHYDRIDES" POLYMER BULLETIN, DE, SPRINGER VERLAG. HEIDELBERG, vol. 32, no. 2, 1 février 1994 (1994-02-01), pages 173-178, XP000425948 ISSN: 0170-0839 * ARTICLE EN ENTIER *	1
A	LAI Y -C ET AL: "NOVEL SILICONE HYDROGELS BASED ON FUMARATE-CAPPED PREPOLYMERS OF POLYDIMETHYLSILOXANE" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WASHINGTON, DC, US, vol. 76, 1997, pages 38-39, XP000939082 ISSN: 0743-0515 * article en entier *	1

Formule de PCT (Régie) (suite de la deuxième feuille) (suite 1/001)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				No. de l'internationalité No.	
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets				PCT/FR 01/01857	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4075167	A	21-02-1978	JP 51125277 A		01-11-1976
			DE 2557940 A1		01-07-1976
			FR 2295959 A1		23-07-1976
			GB 1479567 A		13-07-1977
FR 2308126	A	12-11-1976	JP 993342 C		15-04-1980
			JP 51120804 A		22-10-1976
			JP 54029126 B		21-09-1979
			DE 2616276 A1		25-11-1976
			FR 2308126 A1		12-11-1976
			GB 1522228 A		23-08-1978
			US 4019904 A		26-04-1977
FR 2514013	A	08-04-1983	CH 649772 A5		14-06-1985
			CA 1192204 A1		20-08-1985
			DE 3235663 A1		21-04-1983
			FR 2514013 A1		08-04-1983
			GB 2109390 A ,B		02-06-1983
			JP 58069229 A		25-04-1983
DE 2020843	A	12-11-1970	DE 2020843 A1		12-11-1970
			FR 2047341 A5		12-03-1971
			US 3558741 A		26-01-1971
			US 3787439 A		22-01-1974
US 3576031	A	20-04-1971	DE 2020842 A1		19-11-1970
			FR 2047342 A5		12-03-1971
			US 3755354 A		28-08-1973

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ジェラルド ミニャニ

フランス国 エフ６９００８ リヨン、アブニユ デ フレール リュミエール、２
Ｆターム(参考) 4J035 BA00 CA10M CA13M CA19U FB01 LB20