

(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
19 janvier 2012 (19.01.2012)

(51) Classification internationale des brevets :
C08C 19/28 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/061799

(22) Date de dépôt international :
12 juillet 2011 (12.07.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1002954 13 juillet 2010 (13.07.2010) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-ferrand (FR).
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-paccot (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARAUJO, José [FR/FR]; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi-f35-ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). FAVROT, Jean-Michel [FR/FR]; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi-f35-ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). SALIT, Anne-Frédérique [FR/FR]; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi-f35-ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). SEEBOTH, Nicolas [FR/FR]; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi-f35-ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(54) Title : GRAFT POLYMER TO WHICH COMBINED NITROGEN MOLECULES ARE GRAFTED

(54) Titre : POLYMER GRAFTED WITH ASSOCIATIVE AZOTEE

(57) Abstract : The present invention relates to a modified polymer produced by grafting a compound thereto, said compound including at least one group Q and at least one group A bonded together by at least one, and preferably only one, spacer group Sp, where: Q includes a dipole containing at least one, and preferably only one, nitrogen atom capable of being grafted onto the polymer chain by [1,3]-dipolar cycloaddition; A includes a combined group that includes at least one nitrogen atom; and Sp is an atom or a group of atoms forming a bond between Q and A.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un polymère modifié obtenu par greffage d'un composé comprenant au moins un groupement Q, et au moins un groupement A reliés entre eux par au moins et de préférence un groupement « espaceur » Sp dans lequel : - Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote, susceptible de se greffer sur la chaîne polymérique par cycloaddition [1,3]-dipolaire, - A comprend un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote, - Sp est un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre Q et A.

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/007441 A1

PCT

WIPO
OMPI

Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : LE CAM, Véronique; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND - Cedex 9 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

WO 2012/007441 A1

POLYMER GREFFE PAR DES MOLECULES ASSOCIATIVES AZOTEES

La présente invention concerne un polymère modifié par greffage de molécules associatives azotées comprenant au moins un motif les rendant susceptibles de s'associer entre elles ou avec une charge par des liaisons non covalentes

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que par exemple des sous-couches, des flancs, des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

La réduction de l'hystérèse des mélanges est un objectif permanent qui doit toutefois se faire en conservant l'aptitude à la mise en œuvre des mélanges.

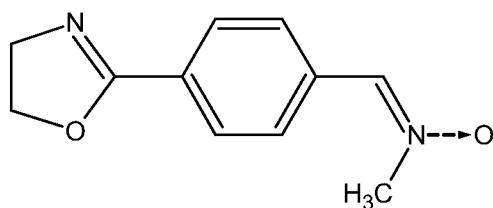
Pour atteindre l'objectif de baisse d'hystérèse, de nombreuses solutions ont déjà été expérimentées. En particulier, on peut citer la modification de la structure des polymères et des copolymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage ou post-polymérisation dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère ainsi modifié et la charge, qu'il s'agisse du noir de carbone ou d'une charge inorganique renforçante.

Par exemple, les demandes de brevets EP-A-0 590 491 et EP-A-0 593 049 décrivent des polymères portant des fonctions aminés permettant une meilleure interaction entre le polymère et le noir de carbone.

On peut également citer les brevets US 5 015 692 ou encore le brevet EP 0 341 496 qui proposent un procédé de fonctionnalisation d'élastomères par des composés tels que des composés phosphorés, nitrés, des aminosilanes, des acrylamides, des aminovinylsilanes, le cas échéant combiné à un couplage ou un étoilage avec un composé à base de silicium ou d'étain, en vue d'améliorer l'élasticité au choc de compositions de caoutchouc les contenant. Ces brevets décrivent notamment des compositions de caoutchouc renforcées au noir de carbone contenant

un polybutadiène fonctionnalisé en bout de chaîne par un alcoxysilane portant un groupement aminé.

Dans le cadre de la fonctionnalisation post-polymérisation, les documents US 5 7,186,845 B2 et JP2008208163 décrivent également la modification de polymères comprenant des motifs diéniques par des composés dipolaires azotés comprenant en outre un hétérocycle, ledit hétérocycle comprenant lui-même un atome d'azote, et un atome d'oxygène et/ou de soufre. Plus particulièrement les composés décrits sont des nitrones porteuses de fonction oxazolines, thiazolines comme par exemple la (-(2- 10 oxazolyl)- Phenyl-N-methylnitrone)



Lorsque des polymères diéniques sont amenés à réagir avec de tels composés, les polymères en résultant porteront les cycles oxazoline ou thiazoline.

15 Ces cycles présents sur le polymère sont susceptibles de réagir, à leur tour, avec des fonctions de surface des charges (comme le noir de carbone ou la silice) avec lesquels les polymères sont mélangés. Cette réaction conduit à l'établissement de liaisons covalentes entre le polymère modifié par l'agent de couplage et la charge du fait de l'ouverture du cycle oxazoline ou thiazoline. En effet, comme cela est 20 décrit dans le document US7186845B2, les cycles oxazolines et ou thioazolines sont susceptibles de s'ouvrir en présence d'un nucléophile pouvant par exemple être présent à la surface de la charge.

Ces polymères confèrent notamment aux compositions de caoutchouc qui les contiennent une hystérèse réduite.

25 Par ailleurs, le document publié sous le numéro WO2010/031956 décrit des élastomères fonctionnalisés par des hétérocycles azotés. L'obtention de tels polymères modifiés est réalisée grâce à l'addition d'agents de modification possédant un groupement réactif d'une part et un hétérocycle azoté d'autre part. Le greffage du groupement réactif de l'agent de modification se fait sur des fonctions déjà présentes 30 sur le polymère telles que des époxyds, des acides, des anhydride etc.. L'obtention

d'élastomères possédant des hétérocycles azotés requiert donc l'utilisation d'élastomères préfonctionnalisés.

Parmi les groupements associatifs envisagés dans ce document sont cités les groupes imidazolidinyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle.

5

De manière inattendue, la demanderesse a trouvé que la modification de polymère par des groupes, autres que les thiazolines et oxazolines cités dans les brevets ci-dessus, peu sensibles aux attaques nucléophiles permet d'obtenir une diminution de l'hystérèse par rapport à un polymère non modifié.

10

L'invention a pour objet un polymère modifié par greffage d'un composé comprenant au moins un groupement Q, et au moins un groupement A reliés entre eux par au moins et de préférence un groupement « espaceur » Sp dans lequel :

- Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote,
- A comprend un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote,
- Sp est un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre Q et A.

Un polymère modifié par greffage d'un composé tel que défini ci-dessus mélangé à des charges permet d'assurer une bonne interaction polymère - charge, bénéfique pour les propriétés finales du polymère,

20

L'invention a également pour objet un procédé permettant de préparer le polymère modifié défini ci-dessus par greffage de composés comprenant des groupes associatifs azotés avec un bon rendement de greffage.

25

Ainsi l'invention a pour objet un polymère modifié par greffage d'un composé comprenant au moins un groupement Q, et au moins un groupement A reliés entre eux par au moins et de préférence un groupement « espaceur » Sp tels que décrits plus haut.

30

Par polymère, on entend selon l'invention, tout polymère contenant au moins une insaturation ou double liaison susceptible de réagir sur le composé décrit ci-dessus.

De préférence, les polymères de la présente invention sont des élastomères diéniques.

Ces élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories, ceux dits essentiellement insaturés et ceux dits essentiellement saturés. Ces deux catégories d'élastomères diéniques sont envisageables dans le cadre de l'invention.

5 Un élastomère diénique essentiellement saturé a un taux de motifs ou unités d'origine diénique faible ou très faible (diènes conjugués) qui est toujours inférieur à 15% (% en moles). C'est ainsi, par exemple, que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM entrent dans la définition d'élastomères diéniques essentiellement saturés.

10 A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

On entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans l'invention:

20 (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

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

25 (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène; de tels polymères sont décrits en particulier dans les documents

30 WO 2004/035639A1 et US 2005/0239639A1 ;

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

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, on préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en Cl-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en émulsion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

Conviennent en particulier les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène- styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

Selon l'invention, le polymère possédant au moins une insaturation ou double liaison est modifié par greffage d'un composé, appelé également agent de modification, comprenant au moins un groupement Q, et au moins un groupement A

reliés entre eux par au moins et de préférence un groupement « espaceur » Sp dans lequel :

- Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote,

- 5 - A comprend un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote,
- Sp est un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre Q et A .

On entend par dipôle une fonction capable de former une addition dipolaire 1,3 sur une liaison carbone-carbone insaturée.

10 Par « groupe associatif», on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes. Il s'agit selon un mode préféré de l'invention de groupes susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogène.

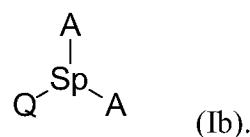
15 Lorsque les groupes associatifs sont susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogène, chaque groupe associatif comporte au moins un « site » donneur et un site accepteur vis-à-vis de la liaison hydrogène de sorte que deux groupes associatifs identiques sont auto-complémentaires et peuvent s'associer entre eux en formant au moins deux liaisons hydrogène.

20 Les groupes associatifs selon l'invention sont également susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes à des fonctions présentes sur des charges.

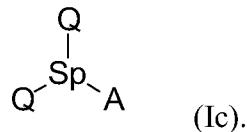
Les composés selon l'invention comportant un groupement Q, un groupement « espaceur » et un groupement associatif peuvent par exemple être représentés par la formule (Ia) suivante :



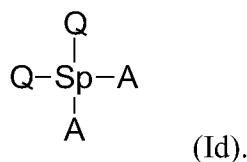
Les composés selon l'invention comportant un groupement Q, un groupement « espaceur » et deux groupements associatifs peuvent par exemple être représentés par la formule (Ib) suivante :



De manière similaire, les composés selon l'invention comportant deux groupements Q, un groupement « espaceur » et un groupement associatif peuvent par exemple être représentés par la formule (Ic) suivante :

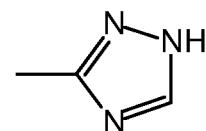
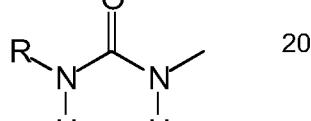
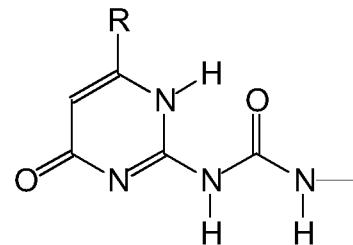
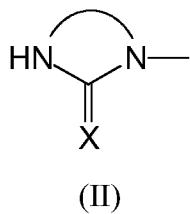


5 Selon le même principe, les composés selon l'invention comportant deux groupements Q, un groupement « espaceur » et deux groupements associatifs peuvent par exemple être représentés par la formule (Id) suivante :



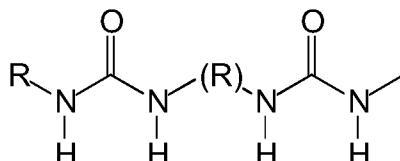
10 De préférence, le groupement associatif est choisi parmi un groupe imidazolidinyle, uréyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle, triazolyle.

De préférence, le groupement A répond à l'une des formules (II) à (VI) suivantes :



15

(III)



(VI)

(IV)

où :

25

- R désigne un groupement hydrocarboné pouvant éventuellement contenir des hétéroatomes,

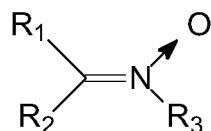
- X désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

De préférence, le groupement A comprend un hétérocycle di ou triazoté, à 5 ou 6 atomes, de préférence diazoté, et comprenant au moins une fonction carbonyle.

5 De manière encore plus préférée, le groupement A comprend un groupe imidazolidinyle de formule (II).

Le groupement Q est susceptible de se lier à une chaîne polymère comportant au moins une insaturation ou double liaison par liaison covalente (greffage). De préférence le groupement Q comprend une fonction oxyde de nitrile, nitrone, ou 10 nitrile imine pouvant se lier à un polymère porteur d'au moins une insaturation, par une cycloaddition de type [3+2].

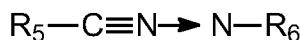
De préférence le groupement Q est un groupement de formule (VII), (VIII) ou (IX) suivante



(VII)

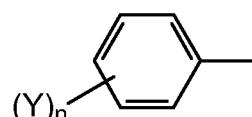


(VIII)



(IX)

20 dans lesquelles R1 à R6 sont choisis indépendamment parmi un groupe espaceur Sp, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C20 linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle en C3-C20 linéaire ou ramifié, un groupe aryle en C6-C20 linéaire ou 25 ramifié, et un groupe de formule (X)



(X)

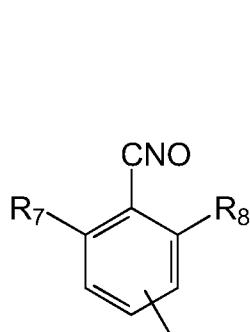
30 dans laquelle n représente 1, 2, 3, 4 ou 5 et chaque Y représente indépendamment un groupe espaceur Sp, un groupe alkyle ou un halogénure

Le groupement « espaceur » Sp permet de relier au moins un groupement Q et/ou au moins un groupement associatif, A, et ainsi peut être de tout type connu en soi. Le groupement « espaceur » ne doit cependant pas, ou peu, interférer avec les groupements Q et associatif du composé selon l'invention.

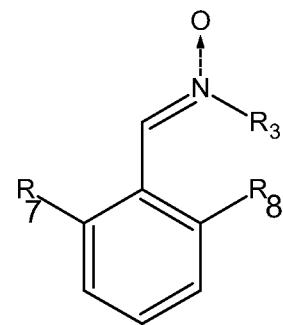
5 Ledit groupement « espaceur » est donc considéré comme un groupement inerte vis-à-vis du groupement Q. Le groupement « espaceur » est de préférence une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ramifiée, cyclique, peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Ladite chaîne peut éventuellement être substituée, pour autant que les substituants soient inertes vis-à-vis des groupements Q.

10 Selon un mode de réalisation préféré, le groupement « espaceur » est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C24, de préférence C1-C10 et plus préférentiellement une chaîne alkyle linéaire en C1-C6, éventuellement comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de silicium 15 ou d'oxygène.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le groupement Q est de préférence un groupement de formule (XIa) ou (XIb):

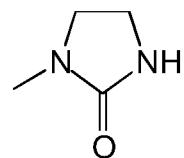


20 (XIa)



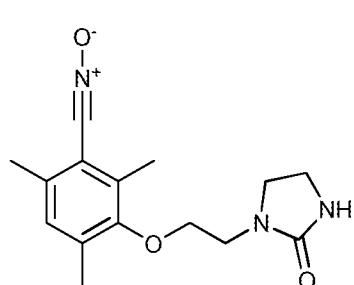
(XIb)

25 dans laquelle R7 et R8 représentent indépendamment un hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C5, un alcoxyle ou un halogénure et de préférence R7 et R8 représentent indépendamment un groupe alkyle ou un halogénure, et plus préférentiellement R7 et R8 représentent indépendamment un groupe méthyle ou un atome de chlore, R3 est tel que défini plus haut et le groupement A est un groupement de formule (XII) :



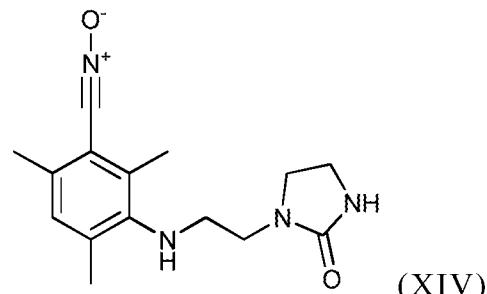
(XII).

De préférence, le composé destiné à greffer le polymère conformément à l'invention est alors choisi parmi les composés de formule (XIII) à (XXI) suivantes:

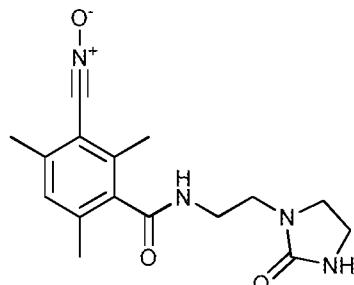


10

(XIII)

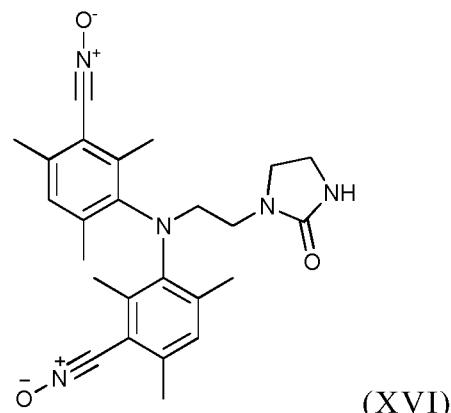


(XIV)

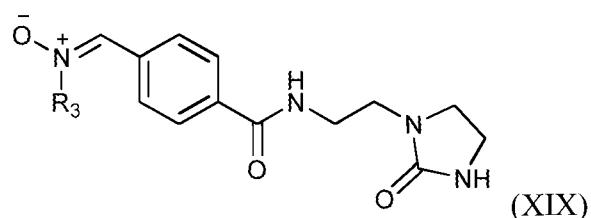
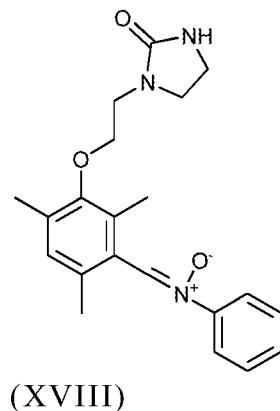
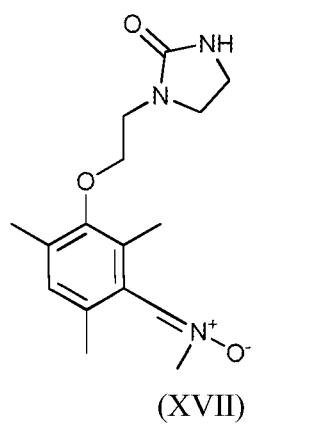


(XV)

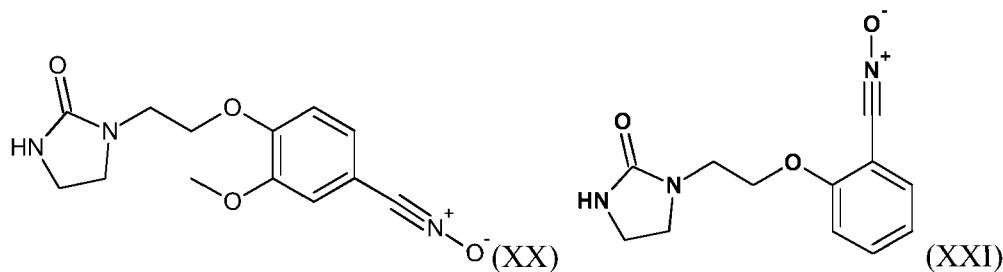
15



(XVI)



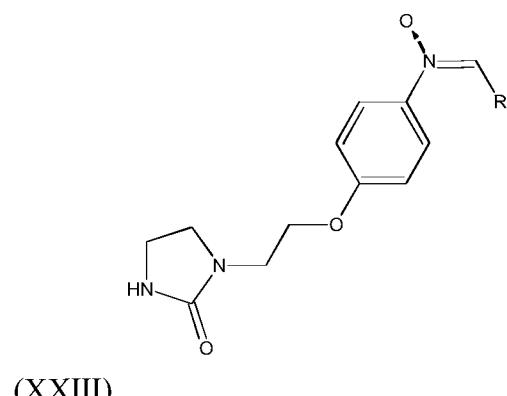
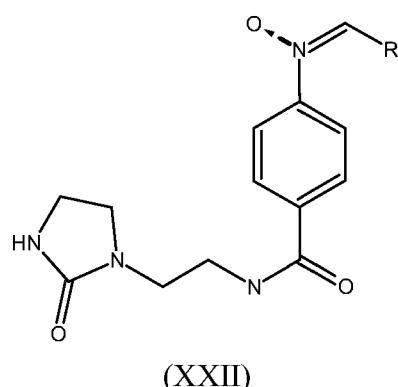
R3 est tel que défini plus haut



5

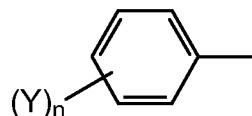
Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé destiné à greffer le polymère conformément à l'invention est choisi parmi le composé de formule (XXII) à (XXIII) suivantes:

10



dans lesquelles

R est choisi parmi un groupe espaceur Sp, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C20 linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle en C3-C20 linéaire ou ramifié, un groupe aryle en C6-C20 linéaire ou ramifié, et un groupe de formule (X)



(X)

10 dans laquelle n représente 1, 2, 3, 4 ou 5 et chaque Y représente indépendamment un groupe espaceur Sp, un groupe alkyle ou un halogénure

Selon un mode de réalisation préféré, le taux d'agent de modification varie de 0,01 à 50% molaire, de préférence de 0,01 à 5% molaire.

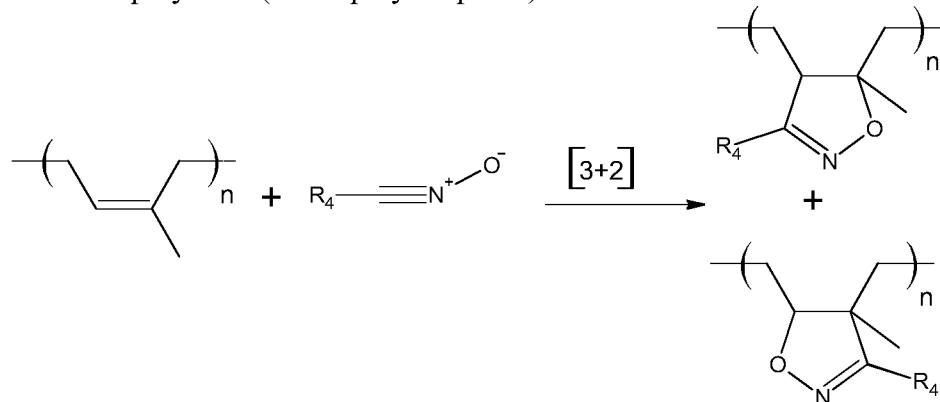
15

L'invention a également pour objet le procédé de préparation de l'élastomère greffé décrit plus haut.

20 Le greffage du polymère se fait par réaction dudit polymère avec le ou les groupes réactifs portés par l'agent de modification. Lors de cette réaction, ce ou ces groupes réactifs forment des liaisons covalentes avec la chaîne du polymère. Le rendement de greffage est particulièrement élevé, préférentiellement supérieur à 60% et encore plus préférentiellement supérieur à 80%.

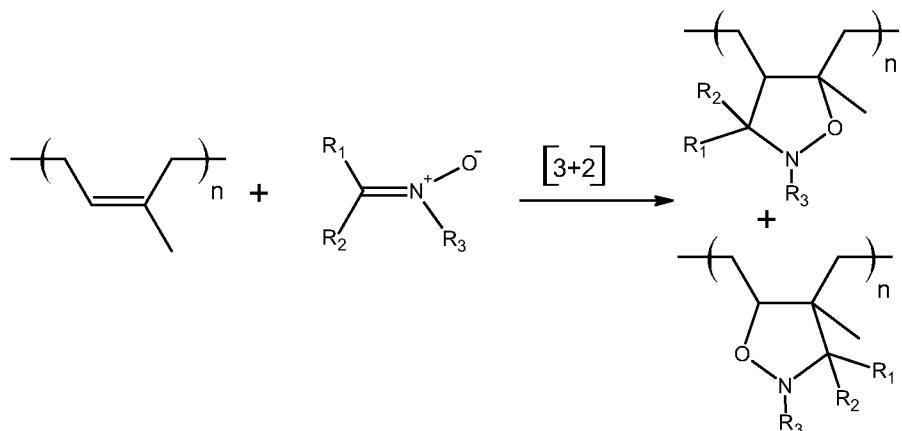
25 Le greffage de l'agent de modification est effectué par cycloaddition [3+2] du ou des groupes réactifs de l'agent de modification et une ou plusieurs doubles liaisons de la chaîne du polymère. Le mécanisme de la cycloaddition peut être illustré par les équations suivantes:

- Cycloaddition d'un oxyde de nitrile sur une insaturation ou double liaison du polymère (ici un polyisoprène)



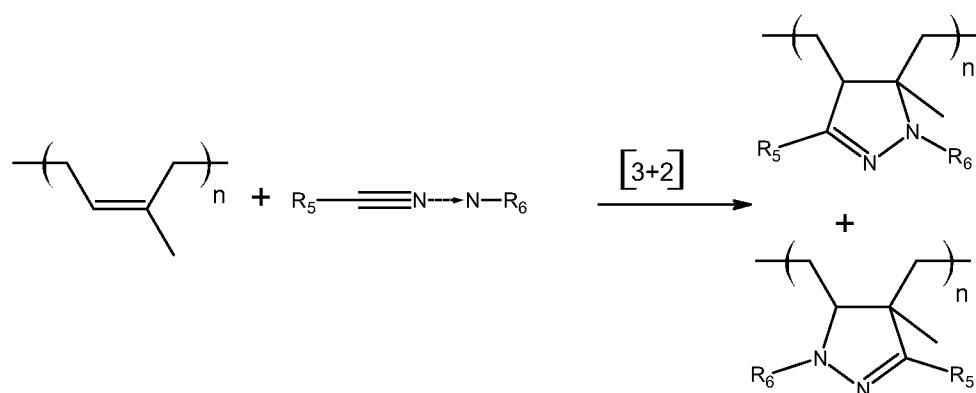
5

- Cycloaddition d'une nitronne sur une insaturation ou double liaison du polymère (ici un polyisoprène)



10

- Cycloaddition d'un nitrile imine sur une insaturation ou double liaison du polymère (ici un polyisoprène)



15

Les substituants R sont tels que décrits précédemment.

Le greffage de l'agent de modification peut être réalisé en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, ou en solution. Le procédé de greffage peut être effectué en solution en continu ou en discontinu. Le polymère ainsi modifié peut être séparé de sa solution par tout type de moyen connu par l'homme de l'art et en particulier par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière des 10 exemples de réalisation qui suivent.

EXEMPLES DE REALISATION

L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des 15 molécules de synthèses sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde "large bande" BB1z-grad 5 mm. L'expérience RMN 1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés dans le Diméthylsulfoxyde deutéré 20 (DMSO). Ce solvant est également utilisé pour le signal de lock. La calibration est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2.44ppm par rapport à une référence TMS à Oppm. Le spectre RMN 1H couplé aux expériences 2D HSQC 1H/13C et HMBC 1H/13C permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre 25 RMN 1D 1H quantitatif.

La mesure Infrarouge permet de valider la présence du groupement oxyde de nitrile porté par un aromatique. Les spectres sont acquis sur un spectromètre à transformée de Fourier VERTEX 70 équipé d'un détecteur DTGS. Les spectres sont acquis en 32 scans entre 4000cm⁻¹ et 400cm⁻¹ avec une résolution de 2cm⁻¹. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles KBr. La fonction oxyde de nitrile portée par l'aromatique est caractérisée par une bande à 2295cm⁻¹.

L'analyse par spectrométrie de masse est réalisée en injection directe par un mode d'ionisation en electrospray (ID/ESI). Les analyses ont été réalisées sur un

spectromètre HCT Bruker (débit 600DL/min, Pression du gaz nébuliseur 10 psi, débit du gaz nébuliseur 4L/min).

La détermination du taux molaire de composé oxyde de nitrile greffé est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BB1z-grad 5 mm. L'expérience RMN H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans le sulfure de carbone (CS_2). 100 μL de cyclohexane deutéré (C_6D_12) sont ajoutés pour le signal de lock.

Le spectre RMN H permet de quantifier les motifs oxyde de nitrile greffés par intégration des signaux caractéristiques des protons CH_2N et CH_2O qui apparaissent à un déplacement chimique compris entre $\delta=3.1-3.8\text{ppm}$

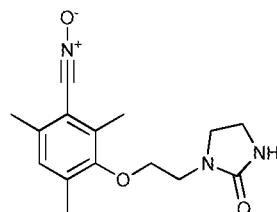
Le spectre RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C permet de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

Exemple 1 : Modification d'un SBR par greffage de 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy) nitriloxide

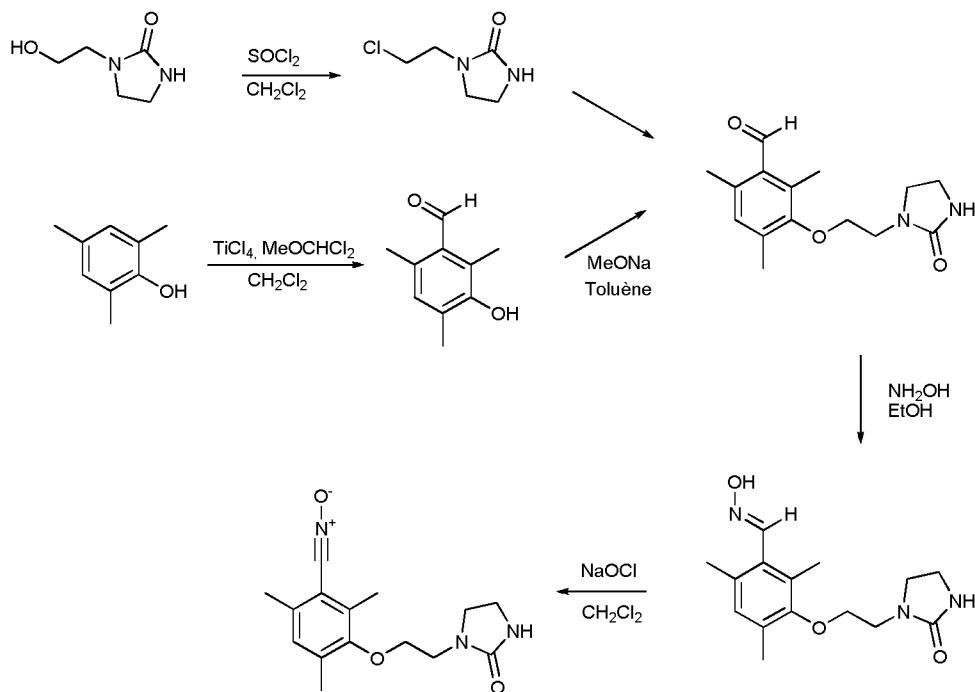
20

1.1 - Préparation de l'agent de modification:

a) Préparation du 1-(2-(3'-nitrileoxymesityl-1'-oxy)ethyl)imidazolidin-2-one

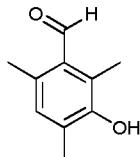


Ce composé peut être préparé à partir du mésitol de l'hydroxyethylimidazolidone selon le schéma synthétique suivant.



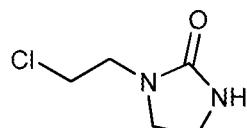
b) Préparation du 3-hydroxy-2,4,6-trimethylbenzaldehyde

5



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

c) Préparation de la 1-(2-chloroethyl)imidazolidin-2-one :

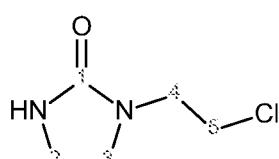


15

Ce produit est décrit dans l'article *Nagarajan K., Arya V. P., Shah R. K.; Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Médicinal Chemistry; 21; 10; 1982; 928-940.*

- 5 A une solution de 1-(2-hydroxyethyl)imidazolidin-2-one (50,0 g, 0,39 mol) dans le dichlorométhane (250 mL) est ajouté goutte à goutte, à température ambiante, le chlorure de thionyle (34 mL, 0,47 mol) pendant 35 minutes. A la fin de l'addition la température du milieu réactionnel est de 35°C. Le milieu réactionnel est maintenu à une température de 35-40°C pendant 2.5 heures. Après évaporation sous pression réduite (T_{b_a} à 35 °C, 15-17 mbar) le produit brut est obtenu (67 g). Ce brut est cristallisé dans un mélange d'acétone et d'éther de pétrole (35 g pour 950 mL d'acétone et 820 mL d'éther de pétrole à -24 °C pendant 10 à 15 heures). Les cristaux sont filtrés, lavés par de l'éther de pétrole (2 fois par 40 mL) puis séchés pendant 10 à 15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante.
- 10 15 Un solide blanc (33,3 g, rendement 66 %) de point de fusion 93 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 97 % (RMN ^1H).

Une caractérisation RMN ^1H et ^{13}C est présentée dans le tableau 1 suivant.



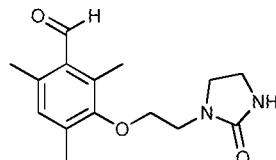
20

Tableau 1

Atome	δ ^1H (ppm) + mult.	δ ^{13}C (ppm)
1	-	162.1
2	3.17 (t)	37.5
3	3.33 (t)	44.7
4	3.29 (t)	45.0
5	3.62 (t)	42.4

25 Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en ^1H , 39.5 ppm en ^{13}C .

d) Préparation de 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy)benzaldehyde :



5 A une solution de sodium (1.63 g, 0.071 mol.) dans le méthanol (60 mL) est ajouté goutte à goutte le 3-hydroxy-2,4,6-trimethylbenzaldehyde (11.90 g, 0.073 mol.) dans le toluène anhydre (300 mL). Le mélange est porté au reflux puis le méthanol est distillé (volume de mélange azéotropique recueilli 80-90 mL). Après retour à 80-90 °C, la (2-chloroethyl)imidazolidin-2-one (10.45 g, 0,070 mol) est ajoutée en une fois au milieu réactionnel. Après 7 heures de reflux, les solvants sont évaporés sous pression réduite (T_{bain} 50 °C, 25 mbar). Au mélange obtenu est ajoutée du dichlorométhane (150 mL) et de l'eau (30 mL). La phase organique est lavée ensuite 2 fois à l'eau (20 mL). Après séchage sur Na₂SO₄, le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite (T_{bain} 35 °C, 33 mbar). Au mélange obtenu (24 g) est ajoutée de 10 l'éther de pétrole (3 fois par 50 mL) et de l'eau (50 mL) et le précipité obtenu est filtré et lavé sur le filtre par de l'eau (15 mL) et de l'éther de pétrole (2 fois par 15 mL).

15 Le produit obtenu est repurifié par un lavage du produit en solution dans le dichlorométhane (80 mL) par une solution de NaOH à 4% dans l'eau (3 fois par 60 mL). Après évaporation des solvants sous pression réduite, le produit est précipité dans de l'éther de pétrole. Le précipité est filtré et séché pendant 15 à 20 heures sous pression atmosphérique à température ambiante.

20 Un solide blanc (8,55 g, rendement 44 %) de point de fusion 139 °C est obtenu.

25 La pureté molaire est supérieure à 94 % (RMN 1H).

Une caractérisation RMN ¹H et ¹³C est présentée dans le tableau 2 suivant.

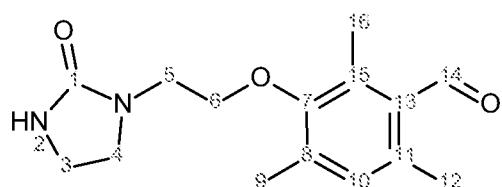


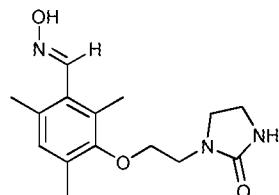
Tableau 2

Atome	δ ^1H (ppm) + mult.	δ ^{13}C (ppm)
1	-	163.1
2	~ 4.74 (s)	-
3	3.40 (t)	38.1
4	3.65 (t)	46.8
5	3.52 (t)	43.9
6	3.79 (t)	71.3
7	-	153.9
8	-	*
9	2.23/2.46 (s)	16.5/19.8
10	6.84	131.7
11	-	*
12	2.23/2.46 (s)	16.5/19.8
13	-	*
14	~ 10.46 (s)	193.0
15	-	*
16	2.46 (s)	12.1

* 131.4/133.5/136.6/136.7 ppm : Les déplacements chimiques des ^{13}C du cycle aromatique ne sont pas attribués.

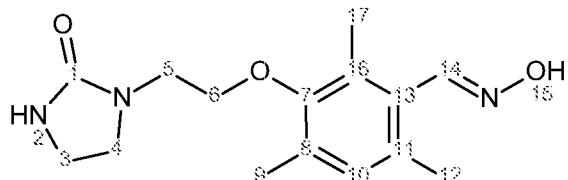
Solvant utilisé : CDCl_3 - Calibration sur le signal du chloroforme à 7.2 ppm en ^1H , 77 ppm en ^{13}C .

10 e) Préparation du 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy)benzaldehyde oxime :



A une solution de 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy)benzaldehyde (7,90 g, 0,029 mol) dans l'éthanol (70 mL) maintenue à une température de 45°C est ajoutée une solution d'hydroxy lamine aqueuse (2,83 g, 0,043 mol., 50 % dans l'eau) dans l'éthanol (10 mL). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2.5 heures à 5 une température comprise entre 50 et 55°C. Le solvant est évaporé sous pression réduite (T_{bai_n} 37 °C, 35 mbar). Au brut obtenu est ajouté de l'éther de pétrole (80 mL). Le précipité obtenu est filtré, lavé par de l'éther de pétrole (2 fois par 20 mL) et séché pendant 15 à 20 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (7,82 g, rendement 94 %) de point de fusion 165 °C est obtenu. 10 La pureté molaire est supérieure à 84 % (les 16 % restants comprennent notamment 7 % mol. d'EtOH) d'après la RMN ^1H .

Une caractérisation RMN ^1H et ^{13}C est présentée dans le tableau 3 suivant.



15

Tableau 3

Atome	δ ^1H (ppm) + mult.	δ ^{13}C (ppm)
1	-	162.0
2	~ 6.30 (s)	-
3	3.19 (t)	37.1
4	3.44 (t)	45.5
5	3.34 (t)	43.2
6	3.69 (t)	70.3
7	-	153.5
8	-	*
9	2.14 (s)	15.4
10	-	130.5
11	-	*
12	2.18 (s)	19.9

13	-	*
14	~ 8.20 (s)	147.4
15	~ 11.10 (s)	-
16	-	*
17	2.17 (s)	12.9

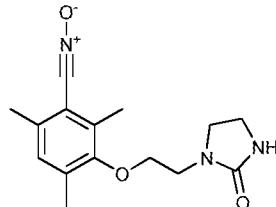
* 129.3/129.5/131.9 ppm : Les déplacements chimiques des ¹³C du cycle aromatique ne sont pas attribués, trois signaux sont détectés (probablement deux carbones sous un même signal).

5

Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en 1H, 39.5 ppm en ¹³C.

f) Préparation de 2,4,6-trimethyl-3-f2-f2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy)

10 nitriloxide, composé selon l'invention :

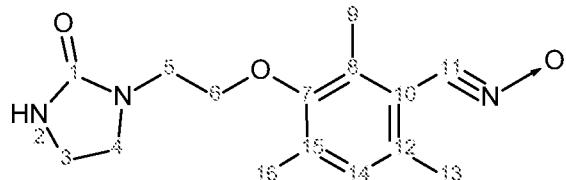


A une solution d'oxime précédemment préparée (6,00 g, 0,021 mol) dans le dichlorométhane (250 mL), à la température de 2°C, est ajoutée goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl (4 % de chlore actif, 52 mL) pendant 5-7 minutes. La température du milieu réactionnel est maintenue entre 0 et - 4°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 3 heures à une température comprise entre 0 et 5°C. La phase organique est alors séparée. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (2 fois par 15 mL). Les phases organiques sont rassemblées puis lavées à l'eau (2 fois par 20 mL), séchées par Na₂SO₄. Le volume de solvant est réduit par évaporation sous pression réduite (T bain 22 °C, 220 mbar) jusqu'à 50-60 mL. De l'éther de pétrole (75 mL) est alors ajouté et la solution est placée à -18°C pendant 10-15 heures. Le précipité obtenu est filtré et lavé par un mélange acétate d'éthyle / éther de pétrole (1/2) (10 mL) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante.

25 Un solide blanc (4,70 g, rendement 79 %) de point de fusion 156 °C est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 85 % (RMN ^1H).

Une caractérisation RMN ^1H et ^{13}C est présentée dans le tableau 4 suivant.



5

Tableau 4

Atome	δ ^1H (ppm) + mult.	δ ^{13}C (ppm)
1	-	Non détecté, non attribué
2	~ 4.59 (s)	-
3	3.41 (t)	38.3
4	3.64 (t)	47.0
5	3.51 (t)	44.1
6	3.79 (t)	71.5
7	-	153.6
8	-	134.4/137.3*
9	2.32 (s)	14.8
10	-	112.8
11	-	Non détecté, non attribué
12	-	134.4/137.3*
13	2.31 (s)	20.2
14	6.85 (s)	130.3
15	-	134.4/137.3*
16	2.20 (s)	16.4

* Les carbones aromatiques 8, 12 et 15 ne sont pas attribués. On observe deux signaux en RMN ^{13}C , on a probablement deux carbones qui sortent sous le même signal.

La fonction $-C\equiv N \rightarrow 0$ présente une bande IR caractéristique à 2295 cm^{-1}

Solvant utilisé : $CDCl_3$ - Calibration sur le signal du chloroforme à 7.2 ppm en 1H ,
 5 77 ppm en ^{13}C .

1.2 - Greffage de l'agent de modification sur le SBR en masse

10 On utilise l'agent de modification que obtenu précédemment.

On incorpore du 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy) nitroxide (2,72g, 9,4 mmol), de pureté RMN de 86%mol, à 30g de SBR (contenant 26% en poids de styrène et 24% en poids d'unité butadiène-1,2 et de $Mn = 162\ 900 \text{ g/mol}$ et $Ip = 1,15$) sur outil à cylindres (mélangeur externe à $30^\circ C$). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille.

Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique sous presse à 10 bars de pression.

Les durées et les températures de cette seconde étape ont été modulées.

L'analyse par RMN 1H a permis de déterminer le taux molaire de greffage et le rendement molaire de greffage qui sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau 5

temps	T°	taux RMN (% mol)	rendement
5min	110	1.55	90%
10min	110	1.55	90%
5min	150°C	1.55	90%
10min	150°C	1.54	90%

1.3 - Greffage de l'agent de modification sur le SBR en solution

2 g de SBR (contenant 26% en poids de styrène et 24% en poids d'unité butadiène-1,2 et de $Mn = 162\ 900 \text{ g/mol}$ et $Ip = 1,15$) sont remis en solution dans 50 mL de dichlorométhane. Une solution de 60 mg (0.2 mmol) de 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy) nitriloxide dans 5 mL de dichlorométhane est ajoutée à

la solution de polymère et le milieu réactionnel est agité pendant 24 h au reflux du dichlorométhane .

Le polymère est ensuite coagulé dans un mélange acétone/méthanol. Le polymère est remis en solution dans du toluène puis soumis à un traitement antioxydant par addition de 0,2 pce de 4,4' -méthylène-bis-2,6-tert-butylphenol et 0,2 pce de N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phényl-p-phénylénediamine. Le polymère est séché sous vide pendant 48h à 60 °C.

10 L'analyse par RMN ^H indique que le polymère a été modifié à hauteur de 1 % molaire ce qui équivaut encore à un rendement molaire de greffage de 67 % .

Exemple 2 : Modification en masse d'un polyisoprène par greffage de 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy) nitriloxide

15

2.1 - Greffage de l'agent de modification sur le polyisoprène Natsyn 2200 (Goodyear)

20 On utilise le même agent de modification que celui précédemment obtenu dans l'exemple 1.

On incorpore 2.85g 2,4,6-trimethyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy) nitriloxide, de pureté RMN de 86%mol, à 30g de polyisoprène Natsyn 2200 ([ML(1+4) 100°C = 79, unités 3,4= 0.5%, unités trans 1,4= 1.9%, unité cis 1,4= 97,6%, Mw = 1044.10³ g/mol, Ip = 3.6]) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est 25 homogénéisé en 15 passes portefeuille.

Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique sous presse à 10 bars de pression.

Les durées et les températures de cette seconde étape ont été modulées.

L'analyse par RMN ^H a permis de déterminer le taux molaire de greffage et le rendement molaire de greffage qui sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau 6

temps	T°	taux RMN mol)	(%) rdt
5min	130	1.52	88%

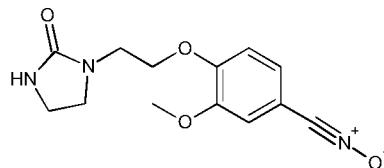
10min	130	1.55	90%
5min	150	1.54	90%
10min	150	1.58	92%

Exemple 3 : Modification d'un SBR par greffage de 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide

5

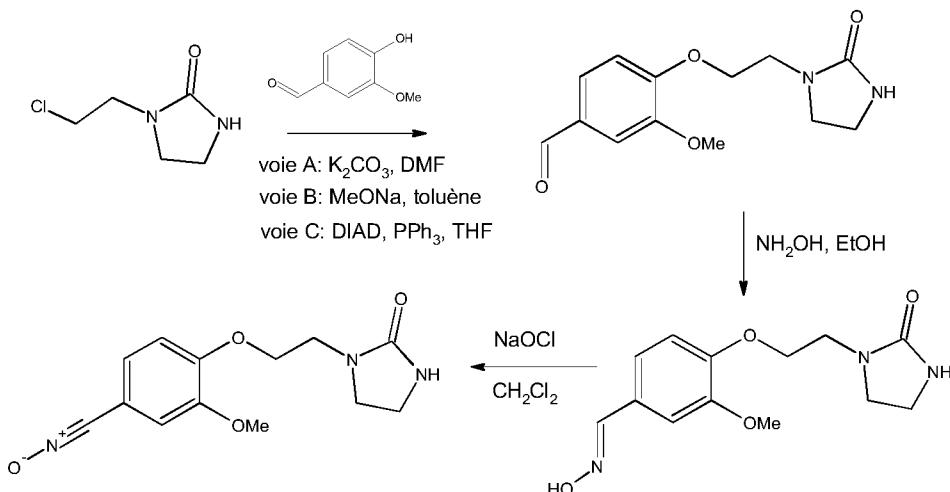
1.1 - Préparation de l'agent de modification:

a) Préparation du 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide



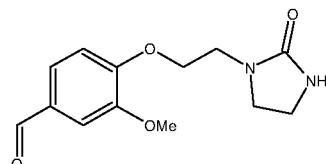
10

Ce composé peut être préparé à partir de la vanilline et de la 2-chloroethylimidazolidone selon le schéma synthétique suivant :



15

b) Préparation du 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde



Voie A

Une suspension de vanilline (30,0 g, 0,197 mol) et de K_2CO_3 (95,4 g, 0,690 mol) dans le DMF (200 mL) est portée à 50°C pendant 15 minutes. A cette suspension est ajouté par portions le 1-(2-chloroethyl)imidazolidin-2-one (44,0 g, 0,296 mol, pureté > 90%), dont la préparation a été décrite dans l'exemple 1, dans le DMF (30 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C (T_{bain}) et cette température est maintenue pendant environ 4 heures. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis de l'eau (1,25 L) est ajoutée. Le produit est extrait par CH_2Cl_2 (400 mL, 4 fois par 100 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées par l'eau (60 mL) et concentrées sous pression réduite (14 mbar, 40°C). Le brut réactionnel est dilué par Et_2O (100 mL) et la suspension est agitée à température ambiante pendant 15-20 minutes. Le précipite obtenu est filtré, lavé par Et_2O (3 fois par 15 mL) et séché à température ambiante.

Un solide (31,2 g, rendement 60 %) de point de fusion 130 °C est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 92 % (RMN 1H).

15

Voie B

A une solution de sodium (1,51 g, 0,066 mol) dans CH_3OH (60 mL) est ajoutée de la vanilline (10,0 g, 0,066 mol) dans le toluène anhydre (250 mL). Le milieu réactionnel, sous atmosphère inerte, est porté au reflux puis le méthanol résiduel est distillé. Après retour à 80-90 °C, une suspension de 1-(2-chloroethyl)imidazolidin-2-one (9,28 g, 0,064 mol, pureté > 95%) dans le toluène (50 mL) est ajoutée en une fois au milieu réactionnel. Après 25 heures de réaction, le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite (T_{bain} 50°C, 30 mbar). Le brut réactionnel est repris dans CH_2Cl_2 (150 mL). La vanilline non réagie est éliminée par extraction avec une solution aqueuse de 7 % NaOH (5 fois par 30 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées par de l'eau (4 fois 50 mL), séchées sous Na_2SO_4 et évaporées sous pression réduite (T_{bain} 27 °C, 20 mbar). Le brut réactionnel (4,81 g) est dilué par un mélange d'éther de pétrole et EtOAc et le précipité obtenu est filtré.

Un solide (0,91 g, rendement 6 %) de point de fusion 127 °C est obtenu.

30

La pureté molaire est supérieure à 81 % (RMN 1H).

Voie C

Le mode opératoire de la réaction de Mitsunobu est par exemple décrit dans les références suivantes : Mitsunobu, O.; Yamada, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1967**, *40*, 2380-2382, *The Use of Diethyl Azodicarboxylate and Triphenylphosphine in Synthesis and Transformation of Natural Products* Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, 1-28, brevet EPI 149092 B1, 2003.

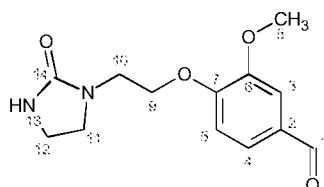
5 A une solution de vanilline (5,02 g, 0,033 mol), de 1-(2-hydroxyethyl)imidazolidin-2-one anhydre (6,38 g, 0,049 mol, Aldrich) et de PPh_3 (13,1 g, 0,050 mol) dans le THF anhydre (300 mL) à 2°C est ajouté goutte à goutte, sur 20 minutes, une solution de diisopropyl azodicarboxylate (10,1 g, 0,050 mol, Aldrich) dans le THF anhydre (150 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 14 heures à température ambiante puis est dilué par l'eau (150 mL). Le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite (45 mbar, $\text{T}_{\text{b}}\text{am}$ 28°C). La phase aqueuse est extraite par EtOAc (3 fois par 10 200 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées par une solution aqueuse de NaCl saturée puis sont concentrées sous pression réduite de façon à obtenir une solution de 150 mL. Le brut réactionnel en solution est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant 1 : EtOAc, éluant 2 : EtOAc/EtOH = 4/1, Rf du produit 15 0,36, Rf de Ph_3PO 0,71 dans EtOAc : EtOH = 5:1).

Un solide (6,59 g, rendement 76 %) de point de fusion 130 °C est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 88 % (RMN 1H).

20 Le 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde obtenu est directement engagé dans l'étape suivante sans purification supplémentaire.

Caractérisation RMN H et ¹³C



25

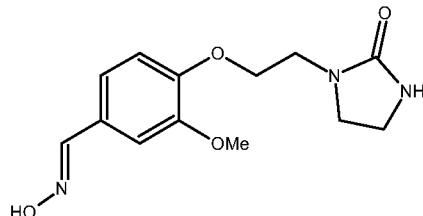
Tableau 7

N° atomes	δ du ¹ H (ppm)	δ du ¹³ C (ppm)
1	9,78	191,1
2	/	129,6

3	7,34	109,6
4	7,48	125,6
5	7,14	112,0
6	/	148,9
7	/	152,9
8	3,78	55,4
9	4,11	67,3
10	3,42	45,5
11	3,38	42,3
12	3,16	37,2
13	6,33	/
14	/	161,9

Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en ¹H, 39.5 ppm en ¹³C.

5 c) Préparation 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde oxime :



A une solution de 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde (25,6 g, 0,097 mol) dans EtOH (250 mL) à 52 °C est ajoutée une solution d'hydroxylamine (10,2 g, 0,155 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans EtOH (20 mL). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 4,5 heures entre 50 et 60°C. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous pression réduite (T_{bain} = 42 °C, 60 mbar) de façon à obtenir un résidu de 70-80 mL. Le précipité obtenu est filtré, lavé par un mélange EtOH/eau (2 fois 5 mL/15 mL) et séché sous pression atmosphérique à température ambiante.

Un solide blanc (22,14 g, rendement 82 %) de point de fusion 189 °C est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 89 % (RMN 1H).

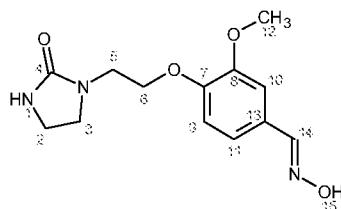
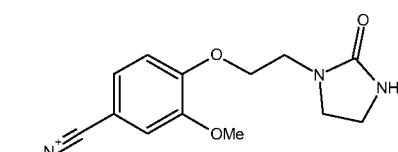
Caractérisation RMN ¹H et ¹³C

Tableau 8

N° atomes	δ du ¹ H (ppm)	δ du ¹³ C (ppm)
1	6,30	/
2	3,16	37,1
3	3,35	42,4
4	/	161,9
5	3,42	45,4
6	4,00	67,0
7	/	148,5
8	/	148,9
9	6,93	112,8
10	7,15	108,6
11	7,01	119,9
12	3,72	55,2
13	/	125,9
14	7,98	147,5
15	10,92	/

5 Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en ¹H, 39.5 ppm en ¹³C.

d) Préparation du 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide



A une suspension de 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde oxime (21,7 g, 0,078 mol) dans CH_2Cl_2 (950 mL) à -3°C, est ajoutée, goutte à goutte, une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (Aldrich, > 4 % de chlore actif) (161 mL) pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite agité 20 minutes à 0°C. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est extraite par CH_2Cl_2 (4 fois par 100 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées par l'eau (3 fois par 100 mL), séchées sur Na_2SO_4 puis concentrées sous pression réduite ($T_{\text{bain}} 22^\circ\text{C}$) jusqu'à 200-220 mL. Le précipité obtenu est filtré, lavé par CH_2Cl_2 (2 fois par 10 mL) et séché sous pression atmosphérique à température ambiante.

Un solide (9,13 g, rendement 42 %) de point de fusion 109-111 °C avec dégradation est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 80 % (RMN ^1H). Par recristallisation dans EtOH, la pureté du composé est supérieure à 90% massique

15 **Caractérisation RMN H et ^{13}C**

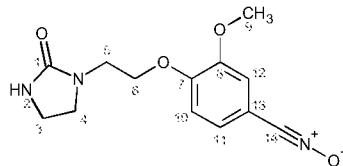


Tableau 9

N° atomes	δ du ^1H (ppm)	δ du ^{13}C (ppm)
1	/	163,5
2	6,31	/
3	3,15	37,2
4	3,35	42,3
5	3,40	45,4
6	4,04	67,1
7	/	150,4
8	/	148,4
9	3,73	55,6
10	7,03	113,0
11	7,25	125,8
12	7,32	115,2

13	/	106,2
14	/	Non visible

Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en 1H, 39.5 ppm en ¹³C.

Caractérisation Infra-Rouge (pastille KBr)

5 \square (cm⁻¹) : 2305 (fonction Ar-C≡N^O)

Caractérisation par spectrométrie de masse

C13H15N3O4, Mw= 277.27 g/mol

Les échantillons ont été analysés par introduction directe dans le spectromètre de 10 masse, en utilisant le mode d'ionisation par électrospray (ID/ESI).

Préparation de l'échantillon :

Environ 20 mg d'échantillon a été mis en solution dans 25 ml de méthanol puis dilué au 1/100 pour l'analyse par ID/ESI.

Mode positif :

15 m/z : 300 ([M+Na]⁺), 577 ([2M+Na]⁺)

1.2 - Greffage de l'agent de modification sur le SBR en masse

20 On utilise l'agent de modification obtenu précédemment.

On incorpore du 3-methoxy-4-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide (1.24g, 4,5 mmol), de pureté RMN de 90%mol, à 30g de SBR (contenant 26% en poids de styrène et 24% en poids d'unité butadiène-1,2 et de Mn = 162 900 g/mol et Ip = 1,15) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille.

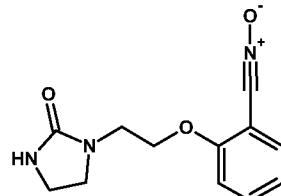
Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique (10min à 110°C) sous presse à 10 bars de pression.

L'analyse par RMN ¹H a permis de déterminer le taux molaire de greffage (0.78%omol) et le rendement molaire de greffage (87%).

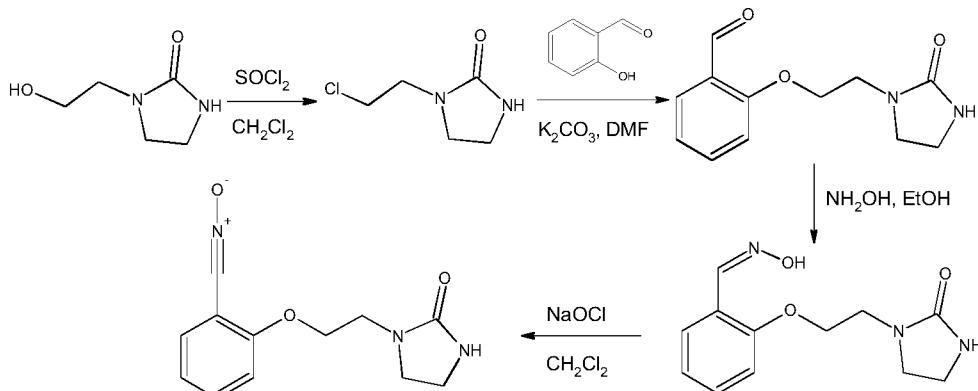
Exemple 4 : Modification d'un SBR par greffage du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide

1.1 - Préparation de l'agent de modification:

5 **a) Préparation du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide**

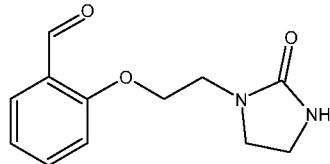


Ce composé peut être préparé à partir de l'aldéhyde salicylique et de la 2-chloroethylimidazolidone selon le schéma synthétique suivant :



10

b) Préparation du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde



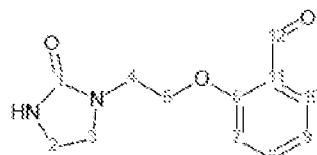
A une solution d'aldéhyde salicylique (22.0g, 0.180 mol) dans le DMF (100 mL) est ajouté du K_2CO_3 (87.1g, 0.631 mol). Le mélange est agité à 52°C. Après 10 minutes à cette température, est ajouté par portions le 1-(2-chloroethyl)imidazolidin-2-one (40,0 g, 0,270 mol, pureté > 90 %) dont la préparation a été décrite dans l'exemple 1. La température du mélange est amenée à 90°C (T_{bain}) en une heure et cette température est maintenue pendant 5 heures. Après retour à température ambiante, le mélange est dilué par de l'eau (1,3 L) et le produit est extrait par CH_2Cl_2 (500 mL, 5

fois 100 mL). Les phases organiques sont rassemblées, puis lavées par l'eau (deux fois par 50 mL) et évaporées jusqu'à obtention d'un brut réactionnel de 70-80 g (suspension dense) ($T_{b_a in} = 40^\circ C$). Le brut réactionnel est repris dans Et_2O (120 mL) et la suspension est agitée à température ambiante pendant 20 minutes. Le précipité obtenu est filtré et lavé par un mélange de DMF/ Et_2O/H_2O (5mL/20mL/15mL) puis par Et_2O (2 fois par 10 mL). Le solide obtenu est séché à température ambiante.

Un solide (30,6 g, rendement 73 %) de point de fusion 150 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 84 % (RMN 1H).

Le 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde obtenu est directement engagé dans l'étape suivante sans purification supplémentaire.

Caractérisation RMN H et ^{13}C



15

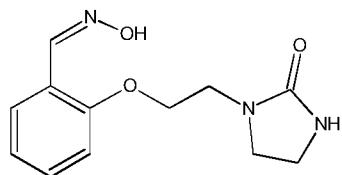
Tableau 10

Atome	δ 1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	-	164.9
2	3.15	37.3
3	3.39	44.9
4	3.44	42.1
5	4.16	66.5
6	-	160.5
7	7.17	113.2
8	7.59	136.2
9	7.02	120.5
10	7.63	127.3
11	-	124.0
12	10.31	189.1

Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en 1H , 39.5 ppm en ^{13}C .

20

c) Préparation du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde oxime



Une solution du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde (10,0 g, 0,043 mol) dans EtOH (100 mL) est portée à 50°C. A cette température, une solution d'hydroxylamine (4,5 g, 0,068 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans EtOH (10 mL) est ajoutée. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 6 heures à une température comprise entre 50°C et 70°C. Le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite ($T_{b_a} \text{ à } 45^\circ\text{C}$, 65-70 mbar) jusqu'à l'obtention d'une suspension. Le brut réactionnel est ensuite repris dans l'eau (5 mL). La solution obtenue est refroidie à 5°C et maintenue à cette température pendant 15 heures. Le précipité obtenu est filtré et lavé sur le filtre par un coupage EtOH/eau (2 mL/2 mL) puis par un coupage EtOH/éther de pétrole (1 mL / 4 mL) puis par de l'éther de pétrole (2*10 mL). Le solide est alors séché sous pression atmosphérique à température ambiante.

Un solide blanc (9,25 g, rendement 87%) de point de fusion 88°C est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 99% (RMN 1H).

15

Caractérisation RMN H et ^{13}C

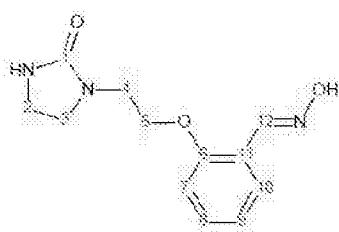
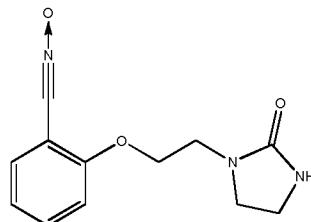


Tableau 11

Atome	δ ¹ H (ppm)	δ ¹³ C (ppm)
1	-	182.0
2	3.17	37.4
3	3.37	45.4
4	3.39	42.6
5	4.03	66.6
6	-	155.8
7	7.01	113.0
8	7.28	130.7
9	6.89	121.2
10	7.61	125.2
11	-	120.9
12	8.25	143.3

Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en ¹H, 39.5 ppm en ¹³C.

5 **d) Préparation du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide**



A une suspension de 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzaldehyde oxime (20,2 g, 0,081 mol) dans CH₂Cl₂ (400 mL) à -1°C est ajoutée, goutte à goutte pendant 10 minutes, une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (157 mL, Aldrich, > 4 % de chlore actif). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 20 minutes. Les 10 phases aqueuses et organiques sont séparées et la phase aqueuse est extraite par CH₂Cl₂ (2 fois 75 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées par l'eau (3 fois 10 mL) et séchées sur Na₂SO₄. Les phases sont concentrées à 100mL sous pression réduite à température ambiante. 50 mL d'éther de pétrole sont ajoutés. La 15 solution est refroidie jusqu'à -18°C (3 heures). Le précipité est filtré, lavé par CH₂Cl₂ / éther de pétrole (5 mL/ 10 mL ; puis 5 mL/ 20 mL; puis 0 mL/ 20 mL) puis séché sous pression atmosphérique à température ambiante.

Un solide (11,32 g, rendement 57 %) de point de fusion 109-110 °C avec dégradation du produit est obtenu.

20 La pureté molaire est supérieure à 94 % (RMN ¹H).

Caractérisation RMN H et ^{13}C

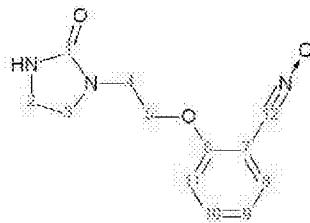


Tableau 12

Atome	δ ^1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	-	162.0
2	3.18	37.5
3	3.45	45.8
4	3.39	42.5
5	4.14	67.9
6	-	159.9
7	-	101.6
8	7.60	133.4
9	7.00	121.2
10	7.48	132.9
11	7.16	112.6
12	-	Non observé
NH	\sim 6.34	-

5

Solvant utilisé : DMSO - Calibration sur le signal du DMSO à 2.44 ppm en ^1H , 39.5 ppm en ^{13}C .

Caractérisation Infra-Rouge (pastille KBr)

10 \square (cm^{-1}) : 2295 (fonction Ar-C≡N $^{\text{O}}$)

Caractérisation par spectrométrie de masse

C₁₂H₁₃N₃O₃, Mw= 247.25 g/mol

Les échantillons ont été analysés par introduction directe dans le spectromètre de masse, en utilisant le mode d'ionisation par électrospray (ID/ESI).

Préparation de l'échantillon

20 mg de l'échantillon est dissous dans 2 mL d'acétonitrile

m/z : 270 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 517 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$)

20

1.2 - Greffage de l'agent de modification sur le SBR en masse

On utilise l'agent de modification obtenu précédemment.

On incorpore du 2-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethoxy]benzonitrile oxide (0.55g, 2.24 mmol), de pureté RMN de 94%mol, à 30g de SBR (contenant 26% en poids de 5 styrène et 24% en poids d'unité butadiène-1,2 et de Mn = 162 900 g/mol et Ip = 1,15) sur outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille.

Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique (10min à 110°C) sous presse à 10 bars de pression.

10 L'analyse par RMN ¹H a permis de déterminer le taux molaire de greffage (0.34%mol) et le rendement molaire de greffage (71%).

REVENDICATIONS

5 1. Polymère modifié obtenu par greffage d'un composé comprenant au moins un groupement Q, et au moins un groupement A reliés entre eux par au moins et de préférence un groupement « espaceur » Sp dans lequel :

- Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote,
- A comprend un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote,
- Sp est un atome ou un groupe d'atomes formant une liaison entre Q et A.

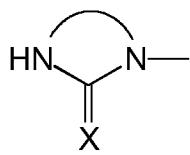
10 2. Polymère modifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est un élastomère diénique.

15 3. Polymère modifié selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est essentiellement saturé, de préférence choisi parmi les copolymères d'éthylène-propylène-monomère diène (EPDM), les caoutchoucs butyle.

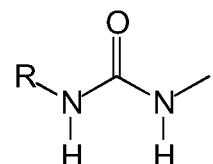
20 4. Polymère modifié selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est essentiellement insaturé, de préférence choisi parmi le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymère d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

25 5. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le groupe associatif est choisi parmi un groupe imidazolidinyle, triazolyle, uréyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle.

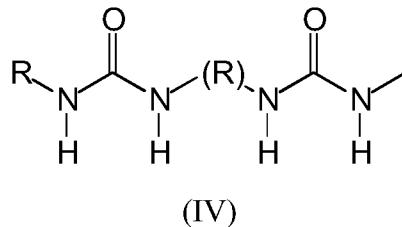
30 6. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le groupement A répond à l'une des formules (II) à (VI) suivantes :



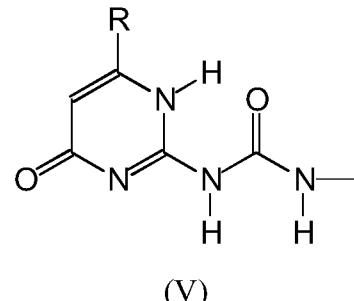
(II)



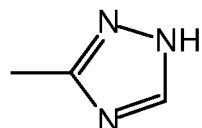
(III)



(IV)



(V)



(VI)

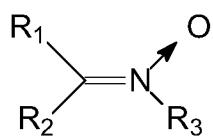
où :

- R désigne un groupement hydrocarboné pouvant éventuellement contenir des hétéroatomes,
- X désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NH de préférence un atome d'oxygène.

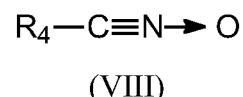
7. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le groupement Q comprend une fonction oxyde de nitrile, nitrone, ou nitrile imine.

20

8. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le groupement Q est un groupe de formule (VII), (VIII) ou (IX) suivante

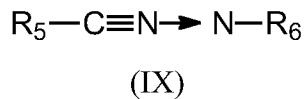


(VII)

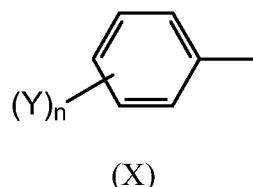


(VIII)

25



5 dans lesquelles RI à R6 sont choisis indépendamment parmi un groupe espaceur Sp, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C20 linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle en C3-C20 linéaire ou ramifié, un groupe aryle en C6-C20 linéaire ou ramifié, et un groupe de formule (X)

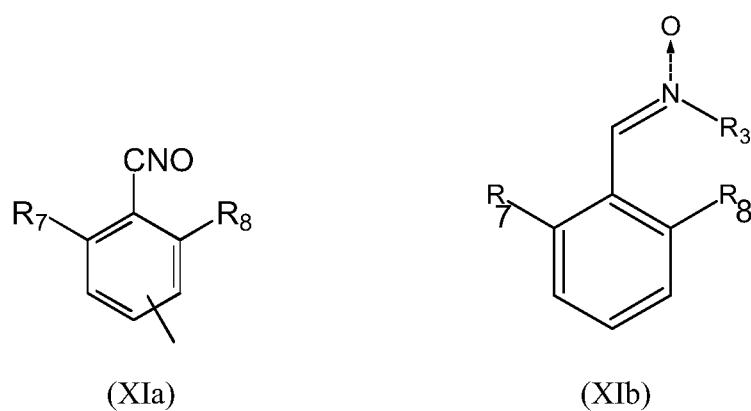


10

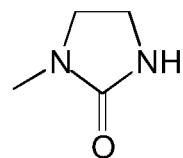
dans laquelle n représente 1, 2, 3, 4 ou 5 et chaque Y représente indépendamment un groupe espaceur Sp , un groupe alkyle ou un halogénure.

9. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le groupement « espaceur » est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C24, de préférence C1-C10 comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de silicium ou d'oxygène.

10. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le groupement O est un groupement de formule (Xla) ou (Xlb);

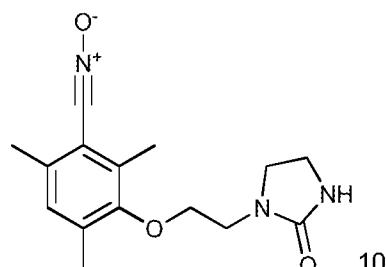


dans laquelle R7 et R8 représentent indépendamment un groupe alkyle en Cl-C₅ ou un halogénure et de préférence R7 et R8 représentent indépendamment un groupe méthyle ou un atome de chlore, R3 est tel que défini dans la revendication 8 et le groupement A est un groupement de formule (XII)

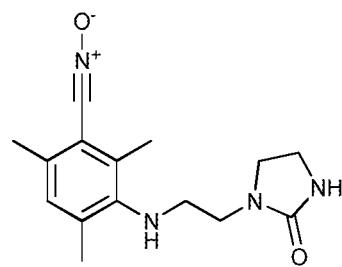


(XII).

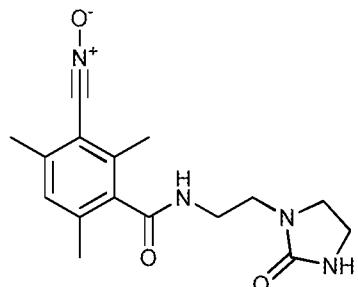
5 11. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés de formule (XIII) à (XXI) suivantes:



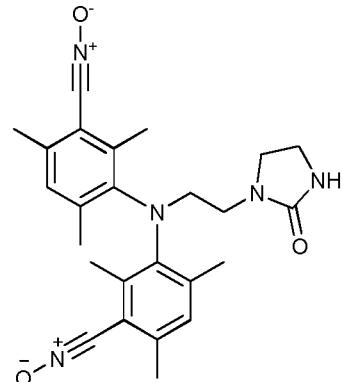
(XIII)



(XIV)

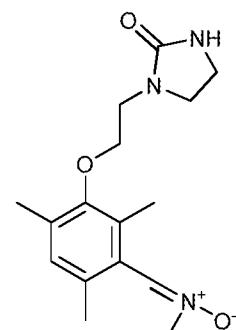


(XV)

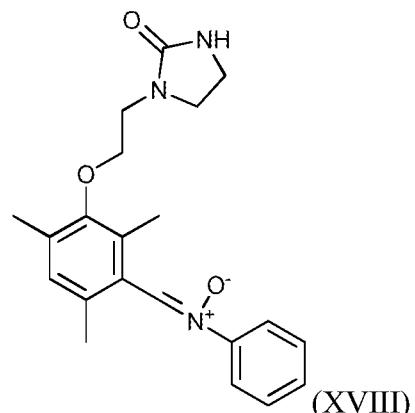


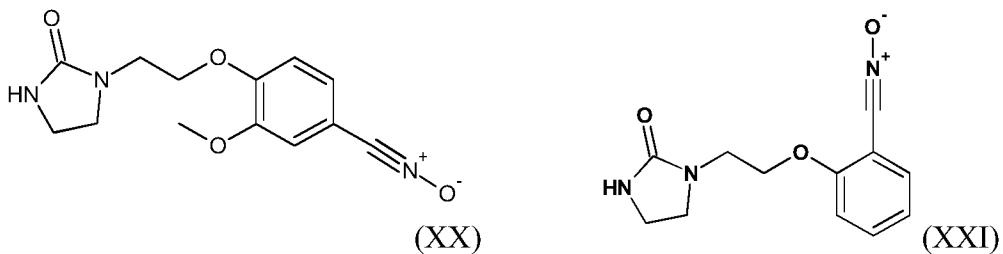
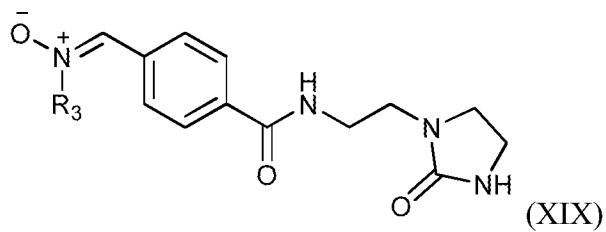
(XVI)

15



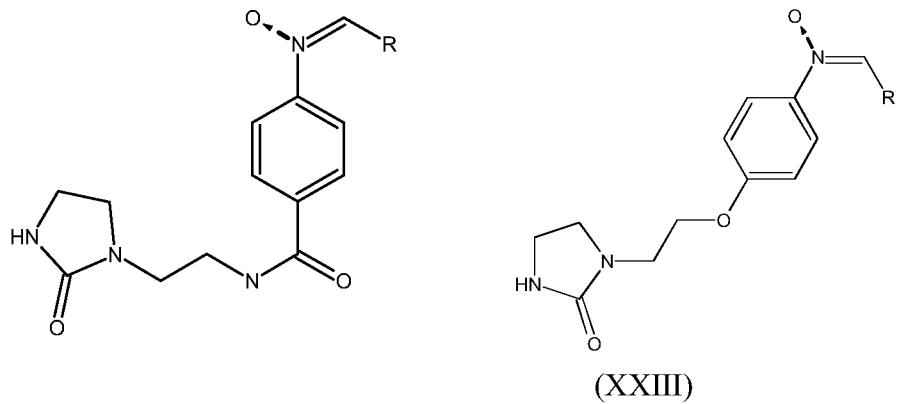
(XVII)



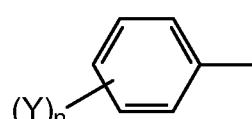


R3 étant tel que défini dans la revendication 8

10 12. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les composés de formule (XXII) et (XXIII) suivantes:



15 dans lesquelles R est choisi indépendamment parmi un groupe espaceur 20 Sp, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C20 linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle en C3-C20 linéaire ou ramifié, un groupe aryle en C6-C20 linéaire ou ramifié, et un groupe de formule (X)



dans laquelle n représente 1, 2, 3, 4 ou 5 et chaque Y représente indépendamment un groupe espaceur Sp, un groupe alkyle ou un halogénure.

5

13. Procédé de préparation d'un polymère modifié comprenant une étape de greffage sur un polymère comportant au moins une insaturation d'un composé comprenant au moins un groupement Q, et au moins un groupement A reliés entre eux par au moins et de préférence un groupement « espaceur » Sp tels que défini dans les revendications 1 à 13, par cycloaddition [3+2] du groupement Q sur ladite insaturation.

14. Procédé de préparation d'un polymère modifié selon la revendication 12 caractérisé en ce que le polymère est un élastomère diénique.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/061799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08C19/28 C08F8/30
ADD. C08F10/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08C C08F C08L

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	us 2006/084730 AI (FUKUSHIMA YASUO [US] ET AL) 20 April 2006 (2006-04-20)	1-5,7-9, ,
A	paragraphe [0013] - [0024] , [0028] - [0045] ; claims 1-4, 10-11 ,26,36,44-46,52-54,63-68	13 ,14 6 , 10-12
A	us 2004/106744 AI (CHINO KEISUKE [JP] ET AL) 3 June 2004 (2004-06-03) the whole document	1-14
A	MAURIZIO GALIMBERTI ET AL: "Elastomeric Compounds with Silica. Lower Hysteresis in the Presence of Functionalized Isoprene Oligomers" , MACROMOLECULAR SYMPOSIA, WEINHEIM, vol . 234, 13 March 2006 (2006-03-13) , pages 203-210, XP002612228, the whole document	1-14
		- / -



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories 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 doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 September 2011

05/10/2011

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized office r

Hofler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/061799

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008 208163 A (BRIDGESTONE CORP) 11 September 2008 (2008-09-11) abstract -----	1-14
A	US 2006/199917 A1 (CHINO KEISUKE [JP]) 7 September 2006 (2006-09-07) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/061799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2006084730	A1 20-04-2006	CN 101084202	A	05-12-2007
		EP 1802593	A2	04-07-2007
		JP 20085 17071	A	22-05-2008
		WO 2006045088	A2	27-04-2006
-----	-----	-----	-----	-----
US 2004106744	A1 03-06-2004	DE 10356186	A1	17-06-2004
		JP 4307155	B2	05-08-2009
		JP 200423 1933	A	19-08-2004
-----	-----	-----	-----	-----
JP 2008208163	A 11-09-2008	NONE		
-----	-----	-----	-----	-----
US 2006199917	A1 07-09-2006	DE 112004001085	T5	12-10-2006
		WO 2005044869	A1	19-05-2005
-----	-----	-----	-----	-----

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/061799

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08C19/28 C08F8/30
 ADD. C08F10/06

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C08C C08F C08L

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

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

EPO-Internal , WPI Data

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 2006/084730 AI (FUKUSHIMA YASUO [US] ET AL) 20 avri l 2006 (2006-04-20)	1-5,7-9,
A	al inéas [0013] - [0024] , [0028] - [0045] ; revendi cations 1-4, 10-11 ,26,36,44-46,52-54,63-68	13 , 14 6, 10-12
A	----- us 2004/106744 AI (CHINO KEISUKE [JP] ET AL) 3 juil n 2004 (2004-06-03) Le document en entier	1-14
A	----- MAURIZIO GALIMBERTI ET AL: "Elastomeri c Compounds with Silica. Lower Hystéresis in the Présence of Functionalised Isoprene Oligomers" , MACROMOLECULAR SYMPOSIA, WEINHEIM, vol . 234, 13 mars 2006 (2006-03-13) , pages 203-210, XP002612228, Le document en entier	1-14
	----- - / --	

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23 septembre 2011

05/10/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hofler, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/061799

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2008 208163 A (BRIDGESTONE CORP) 11 septembre 2008 (2008-09-11) abrégé -----	1-14
A	US 2006/199917 A1 (CHINO KEISUKE [JP]) 7 septembre 2006 (2006-09-07) le document en entier -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP201 1/061799

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 2006084730	AI 20-04-2006	CN 101084202	A 05-12-2007	EP 1802593	A2 04-07-2007
		JP 20085 1707 1	A 22-05-2008	WO 2006045088	A2 27-04-2006
us 2004106744	AI 03-06-2004	DE 10356186	AI 17-06-2004	JP 4307 155	B2 05-08-2009
		JP 200423 1933	A 19-08-2004		
JP 2008208163	A 11-09-2008	AUCUN			
us 20061999 17	AI 07-09-2006	DE 112004001085	T5 12-10-2006	WO 2005044869	AI 19-05-2005